N° d'Ordre
11

THÈSES

PRÉSENTÉES POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON *(Minéralogie)*

par M. J. GROSJEAN

Ingénieur Chimiste

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

Première Thèse : *Étude sur les Schistes bitumineux du Lias supérieur du Département du Doubs et sur les huiles lourdes qu'ils renferment.*

Deuxième Thèse : *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 27 Juin 1924 devant la Commission d'Examen

M. CHAUDIER, *Président*

M. FOURNIER, M. JOANNIS, *Examinateurs*

BESANÇON

IMPRIMERIE DE L'EST

1924

K 2960

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Étude sur les Schistes bitumineux du Lias supérieur du Département du Doubs

et sur les huiles lourdes qu'ils renferment

UNIVERSITÉ DE BESANCON

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. CHAUDIER (✻, ✪ I.).

Doyen honoraire

M. MAGNIN (✻, ✪ I.).

Assesseur

M. PARMENTIER (✪, I.).

Professeurs

M. LEBEUF (✻, ✪ I.), *Astronomie.*
M. TRAYNARD (✻, ✪ A.), *Calcul différentiel et intégral.*
M. ANDRADE (✻, ✪ I.), *Mécanique rationnelle et appliquée.*
M. CHAUDIER (✻, ✪ I.), *Physique.*
M. TOURNEUX (✻, ✻), *Chimie générale.*
M. TISSIER (✻, ✪, I.), *Chimie appliquée.*
M. JOANNIS, chargé du cours.
M. FOURNIER (✪ I, ✻), *Géologie et Minéralogie.*
M. MARCEAU, *Zoologie.*
M. PARMENTIER (✪ I.), *Botanique.*
M. EBERHARDT (✪ I.), *Botanique agricole.*
M. MOULIN (✻), *Chronométrie.* Mort au Champ d'honneur.

Secrétaire de l'Université : M. SUFFREN (✪ I.).

A Mon Maitre,

M. FOURNIER

PROFESSEUR DE GÉOLOGIE ET DE MINÉRALOGIE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON

Hommage de profonde reconnaissance et d'affectueuse gratitude de son élève,

J. Grosjean.

A MON PÈRE

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON FRÈRE

A MA FAMILLE

AVANT-PROPOS

Aux vifs sentiments de gratitude que j'ai l'agréable devoir de témoigner ici à MM. les Professeurs Fournier, Chaudier, Tourneux et Bresson, mes maîtres, j'associerai MM. Plotton, ingénieur des Mines et M. de la Hairié, directeur des Mines de schistes de Saint-Champ (Ain), qui ont bien voulu très obligeamment faciliter ma tâche en m'autorisant à visiter les gisements et les usines qu'ils exploitent.

Je suis heureux d'adresser aussi un témoignage spécial de reconnaissance à M. Martinet, docteur ès-sciences et à M. Barlot, mes anciens maîtres, qui n'ont jamais cessé de me donner leurs conseils éclairés.

A tous ceux qui m'ont honoré de leur aide ou de leur sympathie et que je n'essaierai pas de nommer, par crainte d'omission, j'adresse mes plus sincères remerciements.

J. G.

Besançon le 5 mai 1924.

INTRODUCTION

Dès la découverte des gisements de pétroles américains, on se mit à chercher le pétrole un peu partout, sauf en France, où, selon une opinion trop longtemps accréditée, le sous-sol, si riche par ailleurs, n'était pas, croyait-on, susceptible d'en renfermer.

Les nécessités, nées de la guerre, firent que certains indices, jusqu'alors négligés et mal connus, attirèrent enfin l'attention des chercheurs. On fit des sondages, et des dégagements gazeux prouvèrent, de divers côtés, que les espérances n'étaient pas chimériques. Jusqu'ici, malheureusement, les « poches » de pétrole si convoitées n'ont pas encore été atteintes.

Est-ce à dire pour cela qu'actuellement la France ne puisse, dans une large mesure, subvenir à ses besoins en pétrole et dérivés ? Certes non, car il existe, à côté de ces hydrocarbures lampants, des hydrocarbures d'imprégnation, moins connus peut-être, mais qui peuvent permettre de dire que le pétrole n'est pas, en France, une substance rare.

Les gîtes d'asphalte, de bitume, et surtout de schistes bitumineux sont assez nombreux et très puissants chez nous, et il est intéressant d'examiner pour quelles raisons l'industrie du schiste, qui existait en France dès 1839, et qui a connu, dans ses débuts, jusqu'en 1892, une certaine prospérité a progressivement décliné devant la concurrence étrangère.

Jusqu'en 1892, l'huile de schiste fabriquée en France bénéficiait d'une loi de protection, qui, la même année, fut considérablement atténuée : les droits protecteurs furent réduits de 50 %.

Le gouvernement, conscient de l'intérêt que l'industrie du schiste présente, favorisa quelque temps son maintien, par des subventions. Puis, l'État parut se désintéresser de la question ; en 1904, ce fut l'abandon devant les pétroles étrangers. Mieux encore, pendant la guerre, il fut obligé de refuser aux schistiers, sauf à ceux d'Autun, l'acide sulfurique dont ils avaient besoin, cette substance ayant dû être réservée au Service des poudres.

Puis vinrent les lois d'après guerre : lois du 5 août 1919 et du 25 juin 1920, art. 104 qui, respectivement, supprimèrent les derniers droits protecteurs et frappèrent ces produits d'un droit de circulation de 20 fr. par hectolitre.

Depuis, le gouvernement et la sous-commission des schistes se sont rendus compte que cette situation était néfaste à l'intérêt national, et diverses mesures, déjà partiellement réalisées ont été proposées (1).

Il y a donc lieu de croire que l'industrie du schiste reprendra d'ici peu la place qu'elle devrait occuper pour le plus grand bien de l'épargne et du change français. C'est pourquoi les gisements bitumineux méritent d'être connus, et c'est ce qui nous a incité à faire l'étude de ceux de notre région.

La Franche-Comté, en effet, possède de nombreux gisements. Ce sont principalement : dans le Doubs, dont nous nous occuperons ici, ceux de Lods et de Morre ; dans le Jura, ceux de Salins et de Conliège, qui font l'objet d'une étude d'un de nos camarades ; dans la Haute-Saône, celui de Saulx-de-Vesoul.

Quelques-uns d'entre eux ont déjà été l'objet de demandes de concessions, et même d'un commencement d'exploitation.

Ainsi le gisement de Lods, que nous décrivons dans la suite, fut concédé, le 8 mai 1847, au sieur Renauld, qui le rétrocéda à la Société Leclair et C^ie, laquelle l'adjugea, pour 21.000 fr., à David Mestral. Vers 1852, le gîte fut exploité, peu activement d'ailleurs, pendant quelques années et finit par tomber en la possession des héritiers Saint-Loup, derniers concessionnaires, qui demandèrent et obtinrent, en 1898, la renonciation à la concession (2).

A Morre, près de Besançon, les mêmes schistes avaient, le 13 floréal an VII, fait l'objet d'une demande de concession, adressée au citoyen Ministre de l'Intérieur par le sieur Schell, horloger à Besançon, ancien maître de la verrerie du Bief d'Etoz (près de l'usine actuelle de la Goule) qui expose (2) (3) :

« qu'il est parvenu à découvrir une mine, dans la commune de Morre... abondante... à proximité d'une grande route... Vous daignerez ajoute le demandeur, lui accorder les concessions nécessaires pour en faire l'exploitation et vous ne trouverez pas déplacée la demande qu'il fait d'une somme de 3.000 fr. pour le mettre à même de travailler cette houillère ; cette somme étant remboursable sur les livraisons de charbon qu'il fera dans la ville de Besançon, pour le compte de la République. »

L'affaire fut close par la réponse du citoyen Ministre au sieur Schell : « ...pour obtenir la concession, justifiez de vos moyens et de vos facultés ».

Ce gisement fut l'objet d'une nouvelle demande, le 8 novembre 1847, par Leroy-Martin et Guillemin : « les schistes extraits seront traités dans les usines que les

impétrants se proposent de construire près de la mine même, pour en tirer, par voie de distillation, les produits utiles qu'ils renferment » (2). Elle n'eut pas meilleur accueil.

Enfin, une demande en concession de schistes bitumineux, sur les territoires des communes de Busy, Larnod, Vorges, près de Besançon, faite par Guignard et Thiéry, fut rejetée, le 20 mai 1840, sous prétexte que « le gîte ne renferme que cinq parties de bitume contre quatre-vingt-quinze de marnes schisteuses » (2).

Nous citerons, pour terminer, l'analyse moyenne des schistes du Doubs, d'après Résal (4), et celles effectuées par Billot (5) sur l'affleurement, d'ailleurs très faible, de la Chapelle-des-Buis, près Besançon et sur le gîte de Lods-Mouthier (Doubs).

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. Lamoureux. Une politique des combustibles liquides. Un exemple : Les schistes, *Revue Pétrolifère*, t. XI, N° 64, p. 5.

(2) A. Merle. Gîtes minéraux et métallifères et les eaux minérales du Département du Doubs. Imp. Jacquin, Besançon, 1905, p. 191-193.

(3) *Archives du Doubs*, S. 2001.

(4) Résal. Statistique Géologique et Minéralogique des Départements du Doubs et du Jura, p. 9. Besançon, Dodivers, 1864.

Matières argileuses et calcaires	85.55
Eau ammoniacale	7.40
Hydrogène carboné	1.25
Vapeur d'eau, gaz, etc.	2.20
Huile essentielle (Benzine)	1.20
Huile dense.....	1.95
Goudron	0.45
	100.00

(5) E. Billot. Analyse des Schistes bitumineux du Lias. *Mém. Soc. émul. Doubs*, 1854-2e Série, 6e vol., p. 32-33.

Chapelle des Buis :	
Squelette de la roche.....	85.53
Eau ammoniacale	7.28
Hydrogène carboné coercible.....	1.22
Bitume huileux	3.90
Vapeurs et gaz	2.07
	100.00
Mouthier :	
Squelette de la roche	85.977
Eau ammoniacale	7.325
Bitume huileux	4.503
Vapeurs non coercibles, gaz et pertes...	2.195
	100.000

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

La présence de schistes bitumineux a été signalée en France dans de nombreuses régions : Autunois, Bourbonnais, Puy-de-Dôme, Vendée, Ain, Var (environs de Fréjus). Leur recherche a été influencée, comme celle des pétroles d'ailleurs, par l'idée que l'on s'est faite de leur formation. L'étude géologique méthodique de la genèse des dépôts qui en renferment permet seule de faire des prévisions rationnelles et vraiment scientifiques.

Méthode de recherche. — Lorsqu'on recherche les schistes bitumineux, il importe d'abord de procéder à une étude aussi complète que possible de la tectonique et de la stratigraphie de la région. Il faut donc s'enquérir, en premier lieu, de l'âge géologique et du faciès des terrains susceptibles de renfermer des hydrocarbures.

Age géologique. — L'âge géologique d'un système de couches, ou d'une couche isolée, se détermine d'après les caractères paléontologiques (fossiles) ou par les rapports stratigraphiques.

On rencontre des schistes bitumineux dans de nombreuses formations : *Permien* (Saxe, Autunois) ; *Infralias* (Saint-Thiébaud, Boisset, Jura) ; *Toarcien* (Lorraine, Haute-Saône, Doubs, Jura etc...) ; *Kiméridgien* (Ain) etc...

Faciès. — Les hydrocarbures se trouvent toujours dans des couches sédimentaires. On les rencontre prin-

cipalement dans des schistes, des sables noirâtres, des graviers, des calcaires souvent dolomitiques, fréquemment accompagnés de grès à texture très grenue. Ces roches, formant le support de la matière hydrocarburée, paraissent avoir joué un rôle important dans la fixation et la conservation des substances bitumineuses.

Nous sommes donc amenés à étudier les conditions de la sédimentation, intimement liées au mode de formation du schiste bitumineux lui-même. Les dépôts d'origine néritique et ceux d'origine bathyale sont, comme on s'en rendra compte dans la suite, les seuls qui intéressent notre sujet, limité à l'étude de la région du Doubs.

Dans les mers actuelles, la zone néritique qui borde la côte et s'étend au large sur une quarantaine de kilomètres, ne dépasse pas généralement, en profondeur, 250 mètres. La sédimentation y est constituée en grande partie par des vases.

Dans la zone bathyale, les sédiments excessivement ténus peuvent seuls parvenir, car leur ordre de grandeur leur permet de rester longtemps en suspension.

La faune bathyale est toujours nettement différenciée. Les végétaux auxquels la lumière est nécessaire, les animaux marins qui se nourrissent de ces végétaux, ainsi qu'un certain nombre d'espèces carnivores, disparaissent, vers 200 mètres, pour faire place à d'autres organismes spéciaux.

Les formations néritiques profondes et les formations bathyales renferment de nombreux cadavres des animaux qui, de leur vivant, constituaient le « plankton » marin.

Dans le Jura Franc-Comtois, le Toarcien est uniquement d'origine marine. Dans d'autres formations, et dans d'autres régions, il est arrivé, au contraire, que, par régression des

mers, certaines parties se sont trouvées isolées plus ou moins complètement par des cordons littoraux ou par des dénivellations, créant ainsi des lagunes qui eurent une évolution propre. Les unes deviennent le siège d'une évaporation intense, qui amène une concentration des sels solubles si forte que les animaux qui les peuplaient ne peuvent plus y vivre. C'est pourquoi on trouve des amas de sels, principalement de chlorures, dans les faciès lagunaires de toutes les séries sédimentaires : *Permien* (Stassfurt), *Trias* (Jura ; Lorraine), *Oligocène* (Alsace), etc.

D'autres lagunes, au contraire, reçurent des apports d'eau douce importants et, par conséquent, leur dessalure fut progressive (par exemple certaines lagunes Sarmatico-Pontiques).

Qu'elles soient à évaporation ou à dessalure progressive, les lagunes finissaient par être envasées par des sédiments où pullulaient des êtres microscopiques. Ce « plankton » saumâtre, nettement différent du « plankton » marin, se rencontre, par exemple, dans le Kimméridgien (schistes de Saint-Champ : Ain), l'Infralias (schistes de Boisset, Jura), et le Trias supérieur (Vaux).

Le Plankton fossilisé est la matière première des hydrocarbures des Schistes.

Théorie organique. — La presque totalité des hydrocarbures naturels, qu'il s'agisse des pétroles ou des imprégnations bitumineuses, est d'origine organique.

a) *Origine animale.* — La transformation de matières animales en hydrocarbures implique une réduction, puisqu'elle exige la disparition de l'oxygène et d'une partie de l'azote. Il a donc fallu qu'elle se fasse à l'abri de l'air. Cette condition s'est trouvée remplie, lorsque les dépôts se sont formés, dans des estuaires, des lagunes, ou dans des

mers dans lesquelles l'absence de marées et de courants a restreint l'aération de l'eau et a permis l'ensevelissement dans la vase. Là, grâce à l'action d'agents biochimiques anaérobies, à des températures et des pressions assez élevées, l'oxygène a quitté sa combinaison primitive pour donner des produits de décomposition.

Cette action se produit d'ailleurs encore actuellement dans les estuaires, où la présence de matières organiques peut s'expliquer facilement. Celles-ci se combinent aux bases alcalines et alcalino-terreuses, en donnant des savons solubles, lesquels sont précipités au contact de l'eau salée des mers ; ce fait se produit aussi dans les marais salants (Bretagne, Sardaigne), dans les récifs coralliens (par exemple dans les Attols), où il n'est guère possible d'attribuer la présence de bitumes à d'autres causes qu'à la décomposition des Polypiers constructeurs.

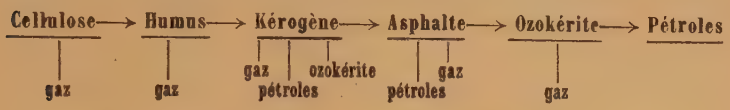
b) *Origine végétale.* — L'origine végétale est admise par quelques géologues. La présence d'hydrocarbures dans le Boghead, où l'on rencontre de grandes quantités de grains de pollen fossilisés, paraît justifier cette hypothèse, dans une certaine mesure.

Zuber (1) attribue aux éléments du faciès « Flysch », un rôle important dans la constitution des formations bitumineuses.

Ce faciès est constitué par des dépôts essentiellement marneux, gréseux et schisteux que l'on rencontre, à des niveaux très divers, dans une grande partie de la série sédimentaire. C'est un faciès d'envasement, où les organismes animaux n'agiraient, d'après Zuber, qu'accessoirement et où les éléments principaux de formation des hydrocarbures, seraient de nature cellulosique.

D'après ce même auteur (1) la décomposition se ferait

selon deux processus : en eau douce où il y a carbonisation, et en eau salée où l'action est plus modérée.



Remarque. — Le nom de « kérogène » a été employé par l'auteur, pour désigner la matière bitumineuse préexistant dans le schiste.

En vérité, il faut plutôt admettre que les végétaux, de concert avec les animaux ont contribué à la constitution des matières hydrocarbonées du schiste. H. Potonié (2) admet cette double hypothèse, lorsqu'il donne le nom de « sapropèles » à des accumulations de végétaux microscopiques et de cadavres d'animaux, avec leurs excréments, qui forment, d'après lui, les matières essentielles des roches bitumineuses.

Les schistes carburés, ne seraient autre chose que ces boues de putréfaction et leur teneur en hydrocarbures tiendrait à leur richesse en sapropèles. Il y aurait deux phases dans la transformation : 1° *une action biochimique*, qui donnerait un mélange de cires, d'acides libres, d'éthers, avec plus ou moins d'hydrocarbures, ce sont les « anabitumes » d'Engler (3) ; 2° *une action calorifique et dynamique*, qui donnerait les produits de polymérisation de ceux-ci, appelés « polybitumes » (3).

D'après le professeur Mrazec (4), la richesse en hydrocarbures est en relations étroites avec les faciès salifères.

« Le fait que c'est seulement (*) dans les formations salifères que l'on rencontre de grandes quantités d'hydrocarbures, s'explique très facilement, si nous tenons compte des circonstances suivantes, d'ordre physique, chimique,

(*) Il serait plus exact de dire surtout.

et biologique. Toutes les solutions salines de la surface de la terre, c'est-à-dire l'eau de mer et l'eau de tous les lacs et marais salés, des lagunes etc., épuisées préalablement, autant que possible, des êtres vivants, possèdent néanmoins une force de réduction très vive.

« On a pu démontrer que cette propriété est due tout particulièrement aux composés organiques absorbés ou dissous dans ces solutions. Le docteur EDÉLÉANU, en chauffant de l'eau des lacs salés de Roumanie a une température très élevée, a pu dégager une partie de ces hydrocarbures ; on a constaté, en outre, que, dans les eaux du Golfe de Naples, le carbone, sous forme d'hydrocarbures, se trouve en quantités plus grandes que le carbone sous forme de CO^2, qui était considéré, jusque là, comme la seule forme sous laquelle le carbone se trouvait dissous dans l'eau de mer.

« Les solutions salines jouent donc un rôle important dans la genèse des hydrocarbures. Elles semblent être une des conditions principales pour obtenir des substances bitumineuses en quantités plus considérables : des observations faites, il ressort que leur force bituminisatrice augmente avec la concentration de la solution et avec la température. Étant donné que ces conditions ne se rencontrent que sous un climat de steppe ou de désert, il il est très probable que l'insolation doit également jouer un rôle important dans ce phénomène.

« Au point de vue chimique, l'action des solutions doit probablement être envisagée, à en juger d'après les travaux de KUNKLER et de SCHEWDHELM, comme une saponification ; les sels alcalins et alcanino-terreux des acides gras se décomposent avec le temps, dégageant des hydrocarbures du type de ceux trouvés dans le pétrole.

« La présence des hydrocarbures dans les eaux salées explique, par conséquent, pourquoi il n'y a pas de sel sans hydrocarbures, le sel, en cristallisant retient et fixe les hydrocarbures dans sa masse.

« Les solutions salines, comme électrolytes, ont, en outre, encore la propriété de précipiter complètement et rapidement les matières en suspension, soit inorganiques, soit organiques. Mais, comme les matières les plus fines en suspension, qui sont surtout les substances argileuses, possèdent les propriétés des substances colloïdales, leur force d'absorption est très grande, et par conséquent, celles-ci, en se précipitant, entraînent avec elles les matières organiques en suspension, qui sont ainsi complètement couvertes, soustraites à l'influence de l'oxygène et rapidement bituminisées, vu que la même vase visqueuse déposée est toujours salée.

« Il n'est pas exclu que l'argile, en se précipitant, entraîne aussi des hydrocarbures qui sont en solution. C'est ainsi que se forment les dépôts argileux bitumineux. »

Pour vérifier la théorie organique, on a employé les deux méthodes classiques d'investigation : l'*analyse* et la *synthèse*.

L'ANALYSE CHIMIQUE a mis en évidence la présence de « cholestérols », qui sont exclusivement d'origine animale. D'autre part, la présence d'importantes quantités d'iode a été remarquée dans les eaux salées des gisements ou dans leur voisinage. D'après MRAZEC, l'iode n'existe qu'à l'état de traces dans la mer, mais, par contre, est abondant dans certains animaux (*) qui la peuplent. Il en a conclu à la genèse animale des hydrocarbures.

(*) On en trouve aussi dans les Algues ; la présence de l'iode n'infirme donc pas la possibilité d'une origine végétale.

L'ANALYSE PHYSIQUE a dévoilé le pouvoir rotatoire ; ENGLER l'attribue à l'activité généralement dextrogyre des produits de distillation de la cholestérine.

Par la SYNTHÈSE, ENGLER a obtenu un produit analogue aux pétroles :

1° Par la distillation, sous pression de 20-25 atmosphères et à des températures de 360° à 420°, de certaines matières grasses : l'huile de foie de morue, par exemple, aurait donné un rendement de 60 %.

2° Par la distillation des bouillies végétales recueillies dans les marécages.

L'*origine géochimique et cosmique* n'est peut-être pas impossible, dans certains cas, pour les pétroles ou les gaz naturels, mais elle est absolument improbable en matière de schistes. En effet, l'extension souvent très grande des gîtes et leur homogénéité, incite à penser que la matière génératrice des hydrocarbures, très ténue, se trouve disséminée dans toute la masse et y subit, toutes choses égales d'ailleurs, les mêmes transformations. L'origine de la bituminisation est donc contemporaine du dépôt ; elle a pu, dans certains cas, se poursuivre aussi ultérieurement.

Il peut arriver quelquefois que l'origine des hydrocarbures soit tout autre et que leur migration ait joué un rôle : ils auraient, dans ce cas, imprégné postérieurement le dépôt. Les hydrocarbures arrivant sous pression dans les couches argileuses à perméabilité limitée, ou dans des couches sableuses et gréseuses d'un niveau supérieur et plus froid, peuvent y subir un commencement de liquéfaction. Cet ensemble liquide-gaz peut pénétrer lentement dans la roche, comme toute autre matière grasse le ferait dans la terre à foulon. Il ne faut voir là qu'un cas

exceptionnel et le plus souvent douteux. Le voisinage des gisements carbonifères et bitumineux par exemple, a fait dire que ces derniers provenaient de la distillation pyrogénée et interne des houilles, mais on peut tout aussi bien admettre, avec Zuber (1), que ce ne sont que deux processus différents de la transformation d'une même matière : la cellulose.

Fossilisation. — Les animaux marins qui ont contribué à la formation des dépôts organiques sont souvent morts naturellement sur place, mais, parfois, leur mort a été brusquement provoquée par des causes diverses. L'évaporation des lagunes ayant accru la concentration des matières salantes, ce changement a dû faire périr de nombreux organismes. Pareil fait est observé actuellement dans l'*Aïchi-Daria* (5), où les poissons entraînés sont tués en masses par les eaux plus salées qu'ils rencontrent. Certains auteurs étendent ce pouvoir asphyxiant aux sulfates marins. D'autres, s'appuyant sur la présence de pyrites ferro-cuivreuses et arsénicales dans certaines roches bitumineuses, l'attribuent à l'arrivée d'émanations métallifères, sulfhydriques et arsénicales. Cette hypothèse ne saurait être admise pour des schistes sédimentaires exempts de tout métamorphisme, comme ceux de Franche-Comté. Le soufre des sulfures y est certainement d'origine organique, mais la formation de ces sulfures et leurs transformations diagénétiques ont pu jouer un rôle dans la destruction et la fossilisation connexe du Plankton.

Enfin, on a admis l'intervention délétère des hydrocarbures eux-mêmes.

Quoiqu'il en soit, lorsqu'un animal meurt, s'il ne sert de pâture, il tombe et subit, dès l'instant de sa chute, toujours lente, différentes transformations (dissolution

par exemple). Mais, s'il possède une coquille, il n'est pas toujours certain qu'on la retrouve à l'endroit de sa chute. Les Céphalopodes cloisonnés, dont la coquille est légère (*Ammonites* par exemple) peuvent flotter et être transportés au loin : ce n'est que lorsqu'ils ont laissé entrer l'eau dans leurs chambres cloisonnées, qu'ils coulent au fond et laissent pénétrer la vase. Il n'est donc pas étonnant de constater leur présence dans des dépôts néritiques et même dans certains sédiments littoraux.

De plus, de nombreux êtres vivants, tels que ceux du Plankton, qui sont mous, n'ont laissé aucune empreinte déterminable dans le dépôt, d'autres même, quoique possédant un test, ont pu être détruits ou rendus méconnaissables.

De toute façon, pour qu'il y ait fossilisation d'un animal ou d'un végétal, il est souvent nécessaire qu'il soit soustrait à l'action oxydante de l'air, c'est-à-dire qu'il soit enveloppé d'une gaîne protectrice de vase ou de matières incrustantes, calcaire ou silice par exemple.

Lorsqu'un organisme se trouve ainsi protégé par la vase argileuse qui donnera, par durcissement, la partie minérale du schiste, il y aura pénétration de cette bouillie détritique dans tous les vides que l'organisme peut présenter. Le moule ainsi obtenu, pourra, après transformation du dépôt vaseux en schiste, se durcir et devenir fossile. Mais lorsque la vase ne peut pénétrer, il y a écrasement sous le poids de celle-ci ; c'est là un cas très fréquent dans les schistes, notamment pour les *Ammonites*. On y voit les divers éléments de leur coquille très aplatis sans fragmentation. Nous avons d'autre part remarqué, dans les schistes de Morre, des phénomènes de concentration moléculaire autour de certaines de ces *Ammonites*. La Marcasite s'est concentrée autour de ces Céphalopodes et souvent

s'est postérieurement transformée, en partie, en Limonite.

Primitivement, à l'état d'oxydes, de sulfates ou de carbonates, dissous dans l'eau des mers, ou plus exceptionnellement combiné sous forme d'hémoglobine dans le sang des animaux, le fer est passé sous forme de sulfures de la façon suivante :

Les bactéries anaéorobies vivant dans les profondeurs des mers sont généralement alimentées en oxygène par les courants profonds. La décomposition des cadavres et des déjections des animaux benthoniques se fait alors normalement et les produits de fermentation sont entraînés par les courants. Mais si, par suite de conditions topographiques particulières, les courants profonds n'amènent qu'en trop faible quantité l'oxygène nécessaire à la vie des animaux benthoniques et des bactéries, les premiers meurent et les secondes sont obligées de s'emparer de l'oxygène combiné : les sulfates, en particulier, sont décomposés d'après la réaction

$$RSO^4 + 2C = 2CO^2 + RS$$

S'il existe du sulfate de fer dans l'eau de mer, celui-ci est réduit à l'état de FeS, qui empruntera aux émanations sulfhydriques des réactions de décomposition, le soufre nécessaire à la formation de FeS^2.

Mais c'est surtout sous forme de Marcasite, moins stable que la Pyrite cubique, que se fait cette transformation. Enveloppée de gangue argileuse, qui empêche le contact immédiat de l'air, elle subit sous l'action de l'eau chargée d'oxygène une oxydation directe. Il est probable que, dans certains cas, les eaux chargées de bicarbonates solubles ont éliminé l'acide sulfurique du sulfate formé, pour donner des carbonates, lesquels en perdant CO^2 ont donné de la Limonite.

Ce phénomène est connu sous le nom d'*altération hépatique.*

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Zuber. Flisz i Nafta-Lemberg, 1918.

(2) H. Potonié. Zùr frage nach den Ur-Materialen der Petrolea *(Jahrb.* d. k. *Preùss. Géol. Landessanst. XXV*, p. 342-348, 1905.

(3) C. Engler et H. Hofer. Das Erdöl. Leipzig, 1919.

(4) L. Mrazec. Les gisements de pétrole. L'industrie du pétrole en Roumanie. Bucarest, 1908 et 1910.

(5) Nik. Andrussow. Der Atchi-Darja oder Karabugas-Busen. *Peterm. Mitt* XLIII, p. 25 à 34, 1897.

(6) Berthelot. Sur l'origine des carbures et des Combustibles minéraux. *C. R. Ac. Sc. LXII*, p. 949. *Paris*, 1866.

(7) M. R. Campbell. Historical review of theories advanced by American géologists to account for the origin and accumulation of oil. *Econ. Geol. VI. New-York*, 1911.

(8) Chautard Jean. Le problème de l'origine des pétroles. *B. Ind. Min.* 5e *série VIII*, p. 111-148, *Saint-Etienne*, 1915.

(9) Chautard Jean. Les gisements de pétrole. Doin, Paris, 1922.

(10) Coste E.-M. Volcanic origin of natural gas and petroleum. *Jour. Canad. Min. Inst., VI*, p. 73-128, 1903.

(11) Credner. Traité de Géologie. Savy, Paris, 1879.

(12) Engler C. Thèses sur les formations du pétrole. *Revue du pétrole* N° *I*, p. 8-10, Bucarest, 1908.

(13) Fuchs et de Launay. Traité des gîtes minéraux et métallifères. Baudry-Béranger. Paris, 1893 et 1913.

(14) Haug E. Traité de géologie. Colin, Paris, 1921.

(15) Lacroix A. Minéralogie de la France. Béranger, Paris, 1910.

(16) de Lapparent. Traité de Géologie. Masson, Paris, 1906.

(17) Meunier S. Traité de Géologie. Vuibert, Paris, 1908.

(18) Mendeleeff. Origine du pétrole. *Revue Scientifique, XIII*, 1898.

(19) Moissan et Moureu. Action de l'acétylène sur le fer, le nickel et le cobalt réduits par l'hydrogène. *C. R. Ac. Sc. CXXII*, p. 1240. Paris, 1896.

(20) Mabery C.-F. Relations of the chemical composition of petroleum to its genesis and géologic. occurence. *Econ. Géol. II*, p. 520, 1916.

(21) Ochsénius. *Chemical Zeitung* N° 53, *p.* 95, 1891.

(22) Potonié. Die Entstchùng der Steinkohle und werwandten Bildùngen einschieglich des Petroleums. Berlin, 1910.

(23) Sabatier et Senderens. Synthèse des divers pétroles. Contribution à la théorie de la formation des pétroles naturels. *C. R. Ac. Sc. CXXXIV, p.* 1285. Paris, 1902.

(24) Sabatier P. La genèse des pétroles. *La Revue du mois*, II, *p.* 257-268, *Paris*, 1906.

(25) White D. Late theories regarding the origin of oil. *Geol. Soc. of America. B. XXVIII*, p. 727-734.

CHAPITRE II

LES GITES DE SCHISTES DU DOUBS

Les couches schisto-bitumineuses du Doubs sont synchroniques de celles de Boll et de Reutligen (Wurtemberg), et appartiennent, par conséquent, à la base du Toarcien.

Le *Lias moyen* et *supérieur* de la région du Jura est, en grande partie, d'origine pélagique, la présence d'*Ammonites* attestant la submersion par une mer d'assez grande étendue. Dans le Toarcien supérieur, la présence de *Gastropodes* et de *Lammellibranches* néritiques indique que la profondeur a des tendances à diminuer vers la fin de la période Liasique.

La mer ayant subsisté, dans le Jura, jusqu'au Portlandien, le Toarcien ou Lias supérieur est donc recouvert par une grande épaisseur de couches jurassiques et, par suite, n'affleure que dans les endroits où il a pu être mis à jour par des mouvements tectoniques ou par des érosions.

Il faut donc rechercher cet étage dans les zônes plissées, savoir : *zône des Avants-Monts*, *zône du Vignoble*, *zônes des ondulations transversales* et dans les *vallées profondes des zônes de Plateaux*.

Zône des Avants-Monts et Zône des Plateaux occidentaux

La zône des Avant-Monts constitue le dernier contrefort occidental du Jura. C'est un chapelet presque continu de brachyanticlinaux, resserrés entre les failles de bordure des Plateaux occidentaux et les Synclinaux de la vallée de l'Ognon. Leur axe, déversé vers le Nord-Ouest, quelquefois jusqu'à l'horizontale, est liasique ou triasique.

Les Plateaux Occidentaux constituant en quelque sorte le flanc normal des Avants-Monts, nous n'avons pas séparé ces deux zones, qui traversent le département du Doubs en formant une bande presque ininterrompue de la Côte-d'Or à la Haute-Saône, passant par les communes suivantes, dans lesquelles existent, par conséquent, des affleurements Toarciens :

Jallerange
Le Moutherot
Etrabonne
**Mercey-le-Grand
Cottier
Berthelange
**Ferrières
**Corcelle-Ferrières
**Lantenne-Vertière
*Cordiron
Chazoy
**Lavernay
**Corcondray
Pouilley-Français
Boismurie
**Dannemarie
Villers-Buzon
**Mazerolles
Placey
Franey
Recologne
**Chemaudin
*Franois
**Vaux
**Champagney
Audeux
*Noironte
**Serre-les-Sapins
**Champvans
**Pouilley-les-Vignes
**Pelousey
Chaucenne

**Pirey
Ecole
**Auxon-Dessous
Auxon-Dessus
Valentin
**Miserey
**Châtillon-le-Duc
Tallenay
**Devecey
*Bonnay
**Mérey-Vieilley
*Vieilley
Venise
Cendrey
*Rougemontot
Battenans
**Tallans
*Fontenotte
Luxiol
**Verne
**Voillans
**Vergranne
Autechaux
*Rillans
**Trouvans
**Tournans
**Rognon
**Puessans
**Montussaint
**Mondon
*Huanne-Montmartin
**Romain
*Mésandans
Fontaine-les-Clerval
**Viéthorey
**Fontenelle-les-Montby
**Gouhelans
*Chazelot
**Gondenans-les-Montby
*Nans
**Cubry
**Uzelle
**Abbenans
**Bournois
**Marvelise
**Gémonval
**Le Vernoy-lès-Montbéliard

Zône du Vignoble

Au sud-est des régions précédentes, s'étend la zône du Vignoble, qui comprend toutes les régions plissées situées entre les Grands Plateaux et ceux à l'ouest de la Vallée du Doubs. Comme la zône des Avant-Monts, c'est un chapelet de brachyanticlinaux à axe triasique, liasique et

quelquefois médiojurassique. Très large dans le Jura, au nord de Salins, avec cinq chapelets de brachyanticlinaux, la zône se rétrécit progressivement pour n'en posséder que 4 à Byans et 2 près de Besançon. Plus au nord, elle devient unique, puis disparaît, laissant en contact la zône des Grands Plateaux avec celle des Plateaux Occidentaux.

On y rencontre le Toarcien à :

By
Paroy
Ronchaux
Montfort
**Byans
**Abbans-Dessus
Rozet-Fluans
Routelle
*Chouzelot
**Vorges
Thoraise
Chenecey-Buillon
**Busy
**Larnod
Rancenay
**Aveney
Avanne
**Pugey
Arguel
**Fontain
**Beure
**Besançon
**Morre
**Montfaucon
Vaire-le-Grand
**Deluz
**Laissey
**Ougney-Douvot
**Esnans
**Baume-les-Dames
Grosbois
*Hyèvre-Paroisse
Hyèvre-Magny
Clerval

Zônes des Ondulations transversales

Une première ondulation, transversale par rapport aux plissements précités, est constituée, dans son ensemble, par un anticlinal à axe triasique couché vers le Nord-Ouest.

La bande Toarcienne passe à :

Sainte-Anne	**Déservillers
**Nans-sous-Sainte-Anne	**Bolandoz
Le Crouzet	Reugney
Gévresin	**Lods
**Montmahoux	**Mouthier

Une deuxième ondulation transverse, dans la région de Baume, (Vallée du Cuisacin), fait affleurer le Lias respectivement dans les Communes de :

**Baume-les-Dames (*)	*Guillon
Pont-les-Moulins	**Cusance

Se rattachent indirectement à ce groupe, les affleurements des Communes de Grosbois, **Lomont et **Tournedoz (Bermont).

L'affleurement de Clerval se rattache à la fois à la zône du Vignoble et à une Ondulation transversale peu importante, celle d'Ormont.

Près de Saint-Hippolyte, une troisième Ondulation transversale (Vallée du Doubs) présente des plissements qui font affleurer le Toarcien dans les Communes de :

Noirefontaine	**Soulce-Cernay
Villars-sous-Dampjoux	**Montjoie
*Dampjoux	**Vaufrey
*Saint-Hippolyte	**Glère

Enfin, on peut citer, dans la Haute-Chaîne, un double affleurement le Toarcien formant le double noyau branchyanticlinal de Faux-Verger (près Maiche).

(*) Baume-les-Dames appartient à la fois à la zone du Vignoble et à la zone des ondulations transversales.

De bonnes conditions de formation des hydrocarbures ont été réalisées dans la région, à l'époque Toarcienne. L'extension des couches est importante et, de plus, il suffirait, lorsqu'il n'y a pas affleurement (*), de forer des puits dans les différentes bandes Toarciennes, pour arriver à la couche de Schistes à *Posidonomyes*.

Nature lithologique des couches ; leur Faune. — Cette couche est constituée par une masse dont la couleur varie du gris au noir, suivant la teneur en hydrocarbures et l'état hygrométrique. La roche est feuilletée, ressemblant à l'ardoise, d'où le nom de « fausse ardoise » qu'on lui donne quelquefois. On y observe de nombreuses traces d'oxyde de fer et des efflorescences alumineuses, quelquefois des plaques minces et brillantes de bitume. Les feuillets de ces schistes sont parsemés d'empreintes, autour desquelles il se forme fréquemment des concentrations ferreuses.

On trouve principalement comme fossiles *Lepidotus gigas* Agas., *Belemnites acuarius* Schlot., *Belemnopsis canaliculatus* Schlot., *Coeloceras annulatum* Sow., *Coeloceras commune* Sow., *Leioceras complanatum* Brug., *Hildoceras bifrons* Brug., *Harpoceras variabile* d'Orb., *Deroceras subarmatum* Young et Birds, *Phylloceras Calypso* d'Orb., *Paroniceras sternale* d'Orb., *Harpoceras Lythense* Young et Birds, *Nautiluss emistriatus* d'Orb., *Turritella echinata* de Buch., *Straparodus involutus* H. Coq., *Trochus Vesunticus* Thurm., *Turbo nudus* Munst.

Astarte opalina Quenst., *A. subtetragona* Munst., *A. Vol-*

(*) Les noms des communes où affleurent bien visiblement les schistes, sont précédées de deux astérisques. Dans celles dont le nom est précédé d'un astérisque, existent des affleurements de Toarcien et de Charmouthien : des sondages pourraient donc probablement y rencontrer la zône schisteuse, près de la surface du sol.

tzii Hoening, *Trigonia navis* Lam., *Leda Delila* d'Orb., *L. rostralis* Lam., *L. subovalis* Gold., *Arca cancellina* d'Orb., *Pinna opalina* Gold., *Mytilus gryphoïdes* Schloth., *Inoceramus dubius* Sow., *Posidonomya Bronnii* Voltz., *P. Voltzii* Gold., *Avicula elegans* Munst., *Lima gigantea* Sow., *L. Galathea* d'Orb., *L. Pectinoïdes* Sow.

Au-dessus de cette couche (1^{4a}), on trouve des marnes gris bleuâtre (1^{4b}), quelquefois jaunes, plus connues sous le nom de « marnes à *Trochus* », avec *Littorina duplicata* Sow., *Turbo* (*Eunema*) *capitaneus* Munst, ou « *marnes de Pimperdu* ». On y rencontre des concrétions de pyrite et des cristaux de sulfate de chaux ou de strontiane. L'épaisseur moyenne est d'une quinzaine de mètres. Les fossiles y sont bien conservés. On observe surtout : *Pachyteuthis abbreviatus* Mil., *B. acuarius* Schloth., *B. compressus* Blain., *Dactyloteuthis irregularis* Schloth., *Megateuthis tripartitus* Scholth., *Coeloceras commune* Sow., *C. crassum* Young et Birds, *C. mucronatum* d'Orb., *C. Raquinianum* d'Orb., *Hammatoceras fallax* Ben., *H. insigne* Schloth., *Grammoceras serpentinum* Rein., *G. Eseri* Oppel, *G. radians* Rein., *G. Thouarcence* d' Orb., *Leioceras discoïdes* Zeiten., *L. subplanatum* Oppel, *Lytoceras (Pleuracanthites) hircinus* Schloth., *Lytoceras jurense* Zieten., *Paroniceras sternale* d' Orb.

Au-dessus, viennent des marnes grèseuses ou à rognons calcaires, séparées fréquemment par des lits ferrugineux. On y rencontre encore *Megateuthis tripartitus* Scholth., *Dactyloteuthis irregularis* Schloth., avec *Hildoceras bifrons* Brug., *Astarte Voltzii* Hoening., *Nucula claviformis* Sow., *Pecten (Amusium) pumilus* Lamk.

Leur épaisseur moyenne est de 6 mètres.

Si, dans le Doubs, les gisements schisteux sont nombreux,

par contre, dans beaucoup de ces gîtes, les matières traitables ne sont pas accumulées en quantité suffisante pour être exploitables.

Étude des gisements les plus typiques

Nous nous bornerons à l'étude de deux gisements, qui sont, au point de vue exploitabilité, les plus importants.

1° *Morre*, dans le Vignoble ;

2° *Lods-Mouthier* dans l'Ondulation transversale principale.

Gisement de Morre

Situation géologique. — Les schistes de Morre affleurent à la base du Toarcien, dans le noyau brachyanticlinal du grand pli qui s'étend de Pugey au Château de Montfaucon, en passant par les Mercureaux. Le noyau Triasique et Liasique de ce pli est entouré par des calcaires à *Entroques* du Bajocien, sur lesquels s'appuient les calcaires Bathoniens. Au Nord-Est de Morre, les calcaires Bajociens dessinent la voûte du pli anticlinal et le Lias ne reparaît que dans les environs du Château de Montfaucon (marnes du Lias Moyen, schistes et marnes du Lias Supérieur. Un lambeau de Bajocien est isolé localement sur l'un des sommets des Mercureaux (couronnement de calcaires à *Entroques*). Il dessine des crêts abrupts de part et d'autre des affleurements du Lias, plus tendre et plus délitable. Ce Lias forme, par conséquent, une combe anticlinale. Tandis que les abrupts de calcaire du Bajocien sont couverts de bois, le Lias est cultivé et recouvert de prairies et de vergers. Au Sud-Ouest, le pli liasique se prolonge jusqu'aux environs d'Arguel et de Pugey.

On voit sur les coupes des *fig.*, 1, 2, 3, que le Lias formant,

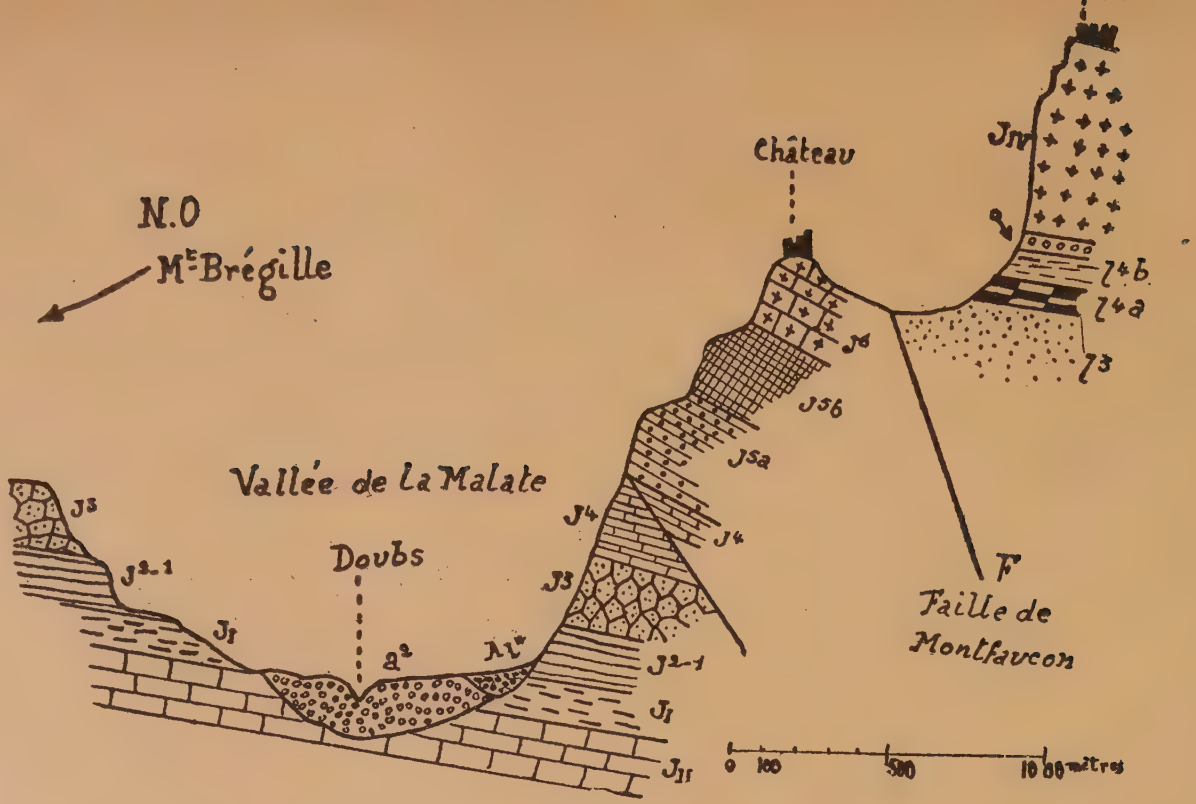


FIG. 1

Coupe schématique prise entre le Fort de Montfaucon et la Vallée du Doubs

Légende commune aux fig. 1, 2 *et* 3. — A éboulis. — a^2 Alluvions modernes. — a^2s Sables. — a^2t Tourbe. — J^6 Portlandien. — J^{5b} Virgulien. — J^{5a} Ptérocérien. — J^4 Astartien. — J^3 Rauracien. — J^{2-1} Marnes oxfordiennes. — J_I Dalle nacrée. — J_{II} Bathonien moyen (*Forest marble*). — J_{III} Bathonien inférieur (Vésulien). — J_{IV} Bajocien (Calcaires à *Entroques*). — l^{4b} Marnes du Toarcien. — l^{4a} Schistes à *Posidonomyes* ; l^3 Lias moyen (Charmouthien). — l^2 Lias inférieur (Sinémurien).

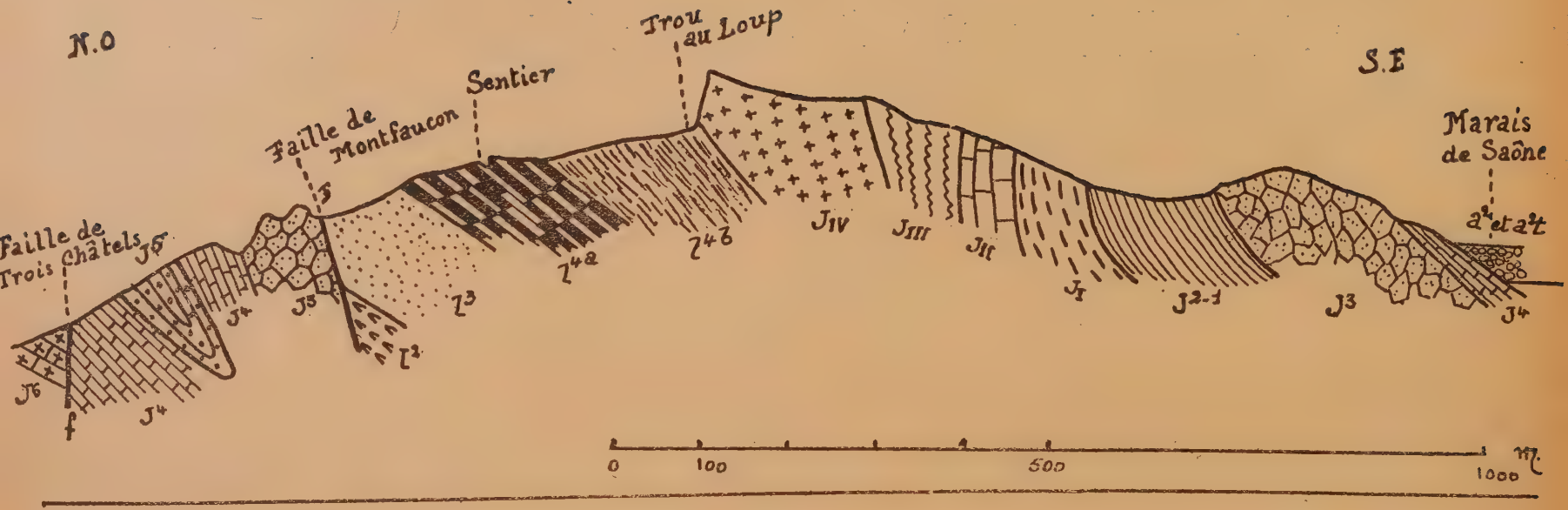


Fig. 2

Coupe schématique prise entre le tournant de la route de Morre (suite de la faille de Trois-Châtels) et le marais de Saône.
Même légende que pour la fig. 1

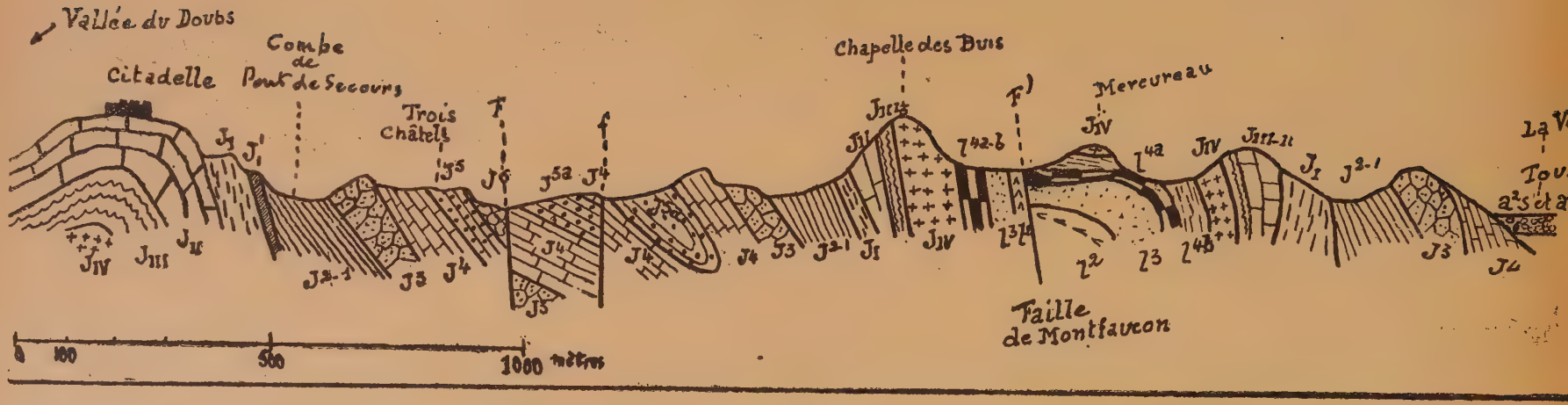


FIG. 3.

Coupe schématique de la Chapelle-des-Buis (Même légende que pour la fig. 1)

avec le Trias, le noyau du brachyanticlinal, est en contact, vers le Nord-Ouest avec des éléments très divers du flanc renversé ; en certains points ce contact se fait brusquement par faille de chevauchement (faille de Montfaucon).

Le Sinémurien (l^2) n'affleure que dans la partie Sud-Est et aux environs du village de Morre.

Le Lias Moyen ou Charmouthien (l^3) comprend : 1°, à la base, des marnes à *Schlotheima lacunata* Buckl., *Cycloceras Valdani* d'Orb., 2°, des marnes à nodules avec *Deroceras Davœi* Sow. ; 3°, des marnes à *Plicatula (Harpax) spinosa* Sow, *Amaltheus spinatus* Brug., *Amaltheus margaritatus* Montf.

Le Lias Supérieur, ou Toarcien (l^4), s'étend jusqu'au Trou-au-Loup, et se subdivise en : 1°, Toarcien Inférieur (l^{4a}) : Schistes bitumineux, avec *Posidonomya Voltzii* Gold., *Hildoceras bifrons* Brug., *Lioceras serpentinum* Schloth., *Coeloceras annulatum* Sow., *C. commune* Sow., *Leda rostralis* Lam., etc. ; 2°, Toarcien Supérieur (l^{4b}) marnes à *Trochus*, de couleur bleuâtre, avec *Turbo (Eunema) subduplicatus* d'Orb., *Turbo Capitaneus* Munst., *Leda rostralis* Lam., *Leioceras complanatum* Brug., *Coeloceras commune* Sow., etc...

Puis viennent successivement, en série régulière : 1° Le Bajocien (J_{IV}), qui forme l'escarpement dans lequel s'ouvre le tunnel du Trou-au-Loup : il est formé de calcaires à *Polypiers*, à la partie supérieure, et de calcaires à *Entroques* à la partie inférieure ;

2° Le Vésulien (J_{III}) calcaréo-marneux ;

3° Le Forest-marble (J_{II}), et la Grande Oolithe du Bathonien, peu fossilifères : les *Brachiopodes* y sont seuls assez abondants ;

4° Le Cornbrash et la Dalle Nacrée (J_I) : calcaires gris roux

avec bancs marneux à *Terebratula intermedia* Sow., *Dictyothyris coarctata* Parck., *Ostrea costata* Sow., etc...

5° Les Marnes oxfordiennes. J^{2-1}.

Puis, successivement, on retrouve : 6° Le Rauracien (J^3) ; 7° L'Astartien (J^4), pour arriver au Bassin fermé de Saône avec ses Alluvions et ses tourbes.

Situation topographique. — Le gisement est situé sur le territoire de la commune de Morre, à proximité du cimetière. Un chemin rural, partant de la route de Besançon à Pontarlier et passant sous la voie de chemin de fer, se poursuit par un sentier non carossable traversant le gîte de schistes pour rejoindre le chemin stratégique de Montfaucon.

Facilités d'exploitation. — L'exploitation de ce gisement paraît facile. Situé à 150 mètres environ à vol d'oiseau, d'une route départementale, à laquelle on pourrait facilement le relier par un aménagement convenable du sentier déjà existant, il est, de plus, dans le voisinage immédiat du chemin de fer (100 m. environ).

Une usine installée entre le chemin actuel et le cimetière verrait ses frais de transport réduits. En effet un quai d'embarquement pour les huiles ou leurs dérivés pourrait être construit devant l'usine même et le charroyage du schiste très proche se ferait par wagonnets Decauville, sur voie étroite, dont l'établissement n'exige que peu de temps et un capital relativement restreint.

Gisement de Lods-Mouthier

Situation géologique. — De Lods à Mouthier, l'Ondulation transversale est entaillée profondément par la vallée de la Loue, dans une direction perpendiculaire

à l'axe du pli. Dans son ensemble, celui-ci est composé d'un synclinal couché, à axe Néocomien (c_{VI-III}) et à flancs jurassiques, et d'un anticlinal à axe liasique, chevauchant le synclinal.

Le Sinémurien (l^2) affleure sur la rive gauche de la Loue, un peu en aval de Mouthier. Il est constitué par des bancs réguliers de calcaires à *Gryphées*. On y rencontre *Spiriferina Walcotti* Sow., et *Gryphea arcuata* Lam.

Le Lias moyen ou Charmouthien (l^3) est recouvert d'éboulis, cultivés en prairies et vergers qui en rendent l'observation difficile.

Le Lias supérieur (l^4), à sa partie inférieure (l^{4a}), est constitué par les *Schistes bitumineux*. Leur surface d'affleurement tantôt dénudée, tantôt recouverte d'une mince couche d'éboulis, est à peu près horizontale, avec un léger pendage vers le sud-est. Leur épaisseur est d'environ 40 mètres. Nous y avons rencontré les mêmes fossiles qu'à Morre.

A la partie supérieure (l^{4b}) on retrouve les marnes bleuâtres, avec la faune des marnes à *Trochus* signalée au débutdu chapitre.

Situation topographique. — Ce gisement s'étend sur une longueur d'environ 2 kms, sur la rive gauche de la Loue, entre Lods et Mouthier.

Il est situé sur le territoire de cette dernière commune, où les affleurements s'étendent sur des parcelles appartenant aux lieux-dits *Rondel*, à *Prémin*, sur le *Palnot ; Ch. de la Grange* et la *Craye*, (section E du plan cadastral), au pied des escarpements médiojurassiques dits : « *Rochers du Capucin* ».

Les affleurements ont leur terminaison orientale à peu près en face de Mouthier, et leur terminaison occidentale

FIG. 4. — Coupe prise dans la région Lods-Mouthier
d'après *Kilian et Haug* (*Bull. des Services de la Carte géologique de France*, t. XVIII, N° 112).

Légende. — c^{2-1} Gault. — c_{IV-V} Néocomien. — c_{VI} Purbeckien. — J^6 Portlandien. — J^{5b} Virgulien. — J^{5a} Ptérocérien. — J^4 Astartien. — J^3 Rauracien. — J^{2-1} Marnes oxfordiennes. — J_I Bathonien supérieur (Dalle nacrée). — J_{II} Bathonien moyen (*Forest-marble*). — J_{III} Bathonien inférieur (Vésulien). — J_{IV} Bajocien (calcaires à *Entroques*). — l^{4b} Marnes du Toarcien. — l^{4a} Schistes à *Posidonomyes*. — l^3 Marnes du Charmouthien. — l^2 Sinémurien (Calcaires à *Gryphées*).

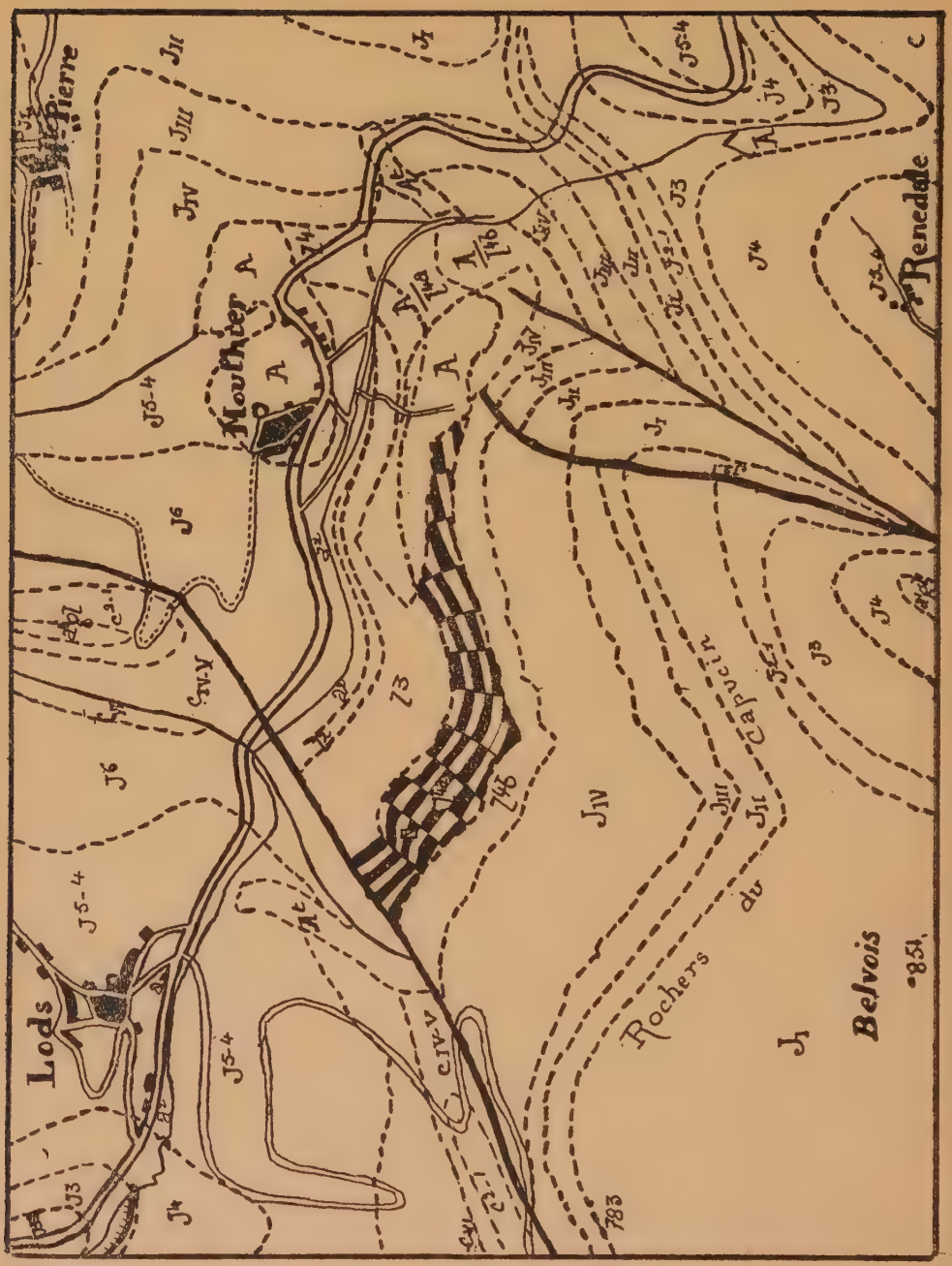


FIG. 5. — Carte au 1/25.000 d'après *Kilian* et *Haug*
(Bull. des Services de la Carte géologique de France, t. XVIII. N° 112)

Légende. — A éboulis. — a^2 alluvions modernes. — A^t tufs calcaires. — a^1 *gl* dépôts glaciaires. — c^{2-1} Gault. — c_{IV-V} Néocomien (Hauterivien et Valanginien). — c_{VI} Purbeckien. — J^6 Portlandien. — J^{5-4} Ptérocérien et Virgulien. — J^4 Astartien. — J^3 Rauracien. — J^{3-2} Oxfordien supérieur (Argovien). — J^{2-1} Oxfordien et Callovien. — J_I Dalle nacrée. — J_{II} Bathonien moyen (*Forest-marble*). — J_{III} Bathonien inférieur (Vésulien). — J_{IV} Bajocien. — l^{4a} schistes à *Posidonomyes*, — l^{4b} Marnes du Toarcien. — l^3 Lias moyen. — l^2 Lias inférieur. Sinémurien.

à 400 mètres environ de la route de Lods à Longeville. Un chemin rural, en très mauvais état, suit à peu près la direction des affleurements, qu'il finit pas couper dans leur partie ouest.

Facilités d'exploitation. — Ce gisement est beaucoup moins facile à exploiter que le précédent, par suite de sa situation à flanc de coteau. Toutefois, un câble transportant des wagonnets, ou une voie étroite, montée sur plan incliné, pourraient facilement être construits de la mine à l'usine, qui serait bâtie en contre-bas, sur le bord de la rivière, à proximité de la gare et de la route départementale N° 67.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Carte géologique au 1/80.000 du Département du Doubs par Résal.

(2) Cartes géologiques au 1/80.000. Feuilles de Montbéliard, Ferrette, Gray, Besançon, Ornans, Lons-le-Saunier et Pontarlier (Service de la Carte géologique de France).

(3) Cartes agronomiques du Doubs par MM. E. Fournier et P. Parmentier. Archives départementales et dans chaque commune intéressée.

(4) Bertrand. Failles de la lisière du Jura entre Besançon et Salins. *B. S. G. F.* 3e *série*, t. X, 1881-82, p. 123.

(5) Deprat. Sur le passage du Toarcien au Médiojurassique *B. S. G. F.*, 4e série, t. IV, 1904, p. 679.

(6) E. Fournier. Études sur la tectonique du Jura. *Feuille des jeunes naturalistes*, 1er *octobre* 1898. N° 336. Oberthur. Rennes.

(7) E. Fournier. Etudes sur la tectonique du Jura franc-comtois *B. S. G. F.* (4) I p. 97, 1901.

(8) E. Fournier. Nouvelles études sur la tectonique du Jura franc-comtois *B. S. G. F.* (4), IV, p. 497, 1904.

(9) E. Fournier. Gouffres, grottes etc. Essai de statistique géologique, spéléologique et palethnologique du départ. du Doubs. Jacques-Demontrond, Besançon, 1919.

(10) E. Fournier et A. Bresson. Fossiles caractéristiques des terrains, dont la connaissance est exigée au certificat de géologie. Dodivers, Besançon, 1904.

(11) E. Fournier. Les ressources minières et industrielles du sous-sol franc-comtois. *Franche-Comté et Monts-Jura.* N° 25, 27 ; 29, 31. Humbert, Besançon, 1921-1922.

(12) Cap. Gérard. Comptes-rendus d'excursions géologiques, faites sous la direction de M. Fournier. *Mém. Soc. hist. nat. du Doubs* N° 16 *mai-décembre*, 1908, p. 74-111. Dodivers, Besançon, 1908.
(13) A. Girardot. Paléontostatique jurassique. Marion, Besançon, 1905.
(14) A. Girardot. Géologie stratigraphique de la Franche-Comté septentrionale. Marion, Besançon, 1922.
(15) Kilian et Haug. Sur les dislocations des environs de Mouthier-Hautepierre (Doubs) ; *Bull. des Serv. de la Carte géologique de France*, t. XVIII N° 112. Béranger, Paris, 1906.
(16) Laurent A. Comptes-rendus d'excursions géologiques faites sous la direction de M. Fournier. *Mém. Soc. hist. nat. du Doubs* N° 5. *Janv.-Fév.-Mars*, 1903, p. 1 à 33, Dodivers, Besançon, 1903.
(17) de Launay. Géologie de la France, p. 408-426. Colin, Paris, 1921.
(18) Ogérien (frère). Histoire naturelle du Jura et des départements voisins. Jacquin, Besançon, 1867.
(19) d'Orbigny. Paléontologie Française. Masson. Paris, 1842.
(20) Résal. *Loc. cit.*, chap. I.
(21) Roché. Compte-rendu de l'Excursion Géologique annuelle des Étudiants des Facultés de province, faite dans le Jura en 1910, sous la direction de M. Fournier. *Mém. Soc. Hist. du Doubs* N° 23, p. 5 à 25. Jacques-Demontrond. Besançon, 1913.
(22) Rollier. Formation jurassiques des environs de Besançon (*Actes de la Soc. Juras. d'Emul. de Porentruy*, 1883).
(23) Divers auteurs. Réunion extraordinaire de la Soc. Géol. de France à Besançon, en 1860, *B. S. G. F.*, 2e Série, t. XVII, p. 842, 1860.
(24) Divers auteurs. Réunion extraordinaire de la Soc. Géol. de France dans le Jura en 1885. *B. S. G. F.*, t. XIII, 3e *série*, p. 652.
(25) Divers auteurs. Réunion extraordinaire de la Soc. Géol. de France dans le Jura en 1911. *B. S. G. F.*, t. XI, 4e *série*, p. 473.

CHAPITRE III

INDUSTRIE DU SCHISTE

Les premiers essais de distillation du schiste furent faits en France vers 1830, par Reichenbach et Laurent. Ce ne fut que neuf années plus tard que Selligue l'industrialisa en construisant, dans l'Autunois, la première usine pour le traitement du schiste, en vue de l'obtention d'huile d'éclairage. « De là proviendrait l'étymologie du mot pétrole « *petræ oleum* » ou huile de pierre. Implantée en 1850, en Écosse par James Young, cette industrie naissante devait y trouver une destinée plus favorable que dans son pays originel, puisque, peu après la date de la découverte du pétrole américain, les seuls bassins français exploités étaient ceux de l'Autunois et de l'Aumance (Allier), ce dernier abandonné depuis 1914.

Cette évolution différente fit que les méthodes françaises de distillation ne subirent pas les perfectionnements sans cesse apportés à celles d'Outre-Manche.

L'industrie du schiste nécessite :

1° *Une mine* ;

2° *Une usine* de distillation du minerai généralement complétée par des appareils de récupération des essences de la partie non condensable, et par un atelier de fabrication de $SO^4 (NH^4)^2$;

3° *Une raffinerie.*

Quelquefois, le goudron primaire, employé à d'autres fins, subit des traitements spéciaux (par exemple dans la préparation de l'Ichtyol).

Mine

L'extraction du minerai peut se faire par puits et galeries ou par carrières à ciel ouvert.

L'exploitation par puits et galeries est placée sous le contrôle du service des mines. D'après le système de la loi française (1810) ou « système régalien » l'état peut choisir librement le concessionnaire, que celui-ci soit ou non propriétaire de la surface ou « inventeur » du gisement, mais sous certaines garanties fixées par la loi (1). C'est ainsi que, pour la région qui nous concerne, la concession de Morre demandée le 8 novembre 1847 par le consortium LEROY-MARTIN-GUILLEMIN, ne fut pas accordée.

Les puits sont toujours de faible profondeur (200 m. au maximum) et d'un diamètre variant de 4 à 6 mètres.

D'après le décret du 13 août 1911, art. 40, le règlement français sur l'exploitation du combustible stipule : « qu'en dehors de la période préparatoire, aucun travail ne peut être poursuivi dans une mine, sans qu'elle ait au moins avec le jour, deux communications, par lesquelles puissent circuler, en tout temps, les ouvriers occupés dans les divers chantiers souterrains ».

De l'orifice central divergent des galeries de 3 à 4 mètres inclinées ou non. Le boisage de celles-ci étant toujours onéreux, on préfère souvent laisser des piliers de soutènement, bien qu'ils occasionnent une perte sèche de 20 à 25 % du minerai

Un inconvénient sérieux de l'extraction par puits est l'obligation, pour l'industriel, du remblayage après l'épuisement ; aussi emploie-t-on, toutes les fois qu'il est possible, la méthode des galeries non boisées, qui présente encore l'avantage de la sortie plus simple du minerai.

L'extraction à ciel ouvert est certainement, de tous les modes d'exploitation, celui qui offre le maximum d'avantages : simplicité et rapidité des travaux préparatoires, tonnage considérablement augmenté par l'emploi de pelles électriques où à vapeur, suppression de tous frais afférents aux puits et galeries. Malheureusement, les conditions requises se rencontrent assez rarement.

De l'orifice de la mine, le schiste est amené aux concasseurs, par des wagonnets ou par des câbles. Après réduction en morceaux de un demi-décimètre cube à un décimètre cube, des transporteurs l'amènent au sommet des batteries de cornues.

Usine de distillation

Le minerai ne renfermant qu'exceptionnellement une proportion d'huile supérieure à 20 %, il est nécessaire d'éviter les longs transports, c'est-à-dire que l'usine doit être construite aussi près que possible du centre d'extraction. Nous avons précédemment donné notre avis à ce sujet sur les gisements faisant l'objet de notre étude.

Les appareils distillatoires sont des cornues avec leurs accessoires, et les condenseurs.

Cornues. — Les cornues de distillation les plus anciennes n'étaient que de simples parallélipipèdes en fonte, d'une contenance relativement faible. Le chauffage se faisait à la houille. L'installation était peu coûteuse,

mais la dépense de combustible était exagérée, puisque tout le carbone fixe était perdu.

On leur substitua des fours cylindriques horizontaux d'une contenance supérieure (3 mètres cubes environ) tournant au-dessus d'un foyer, tout d'abord alimenté au charbon, puis plus économiquement, au schiste distillé.

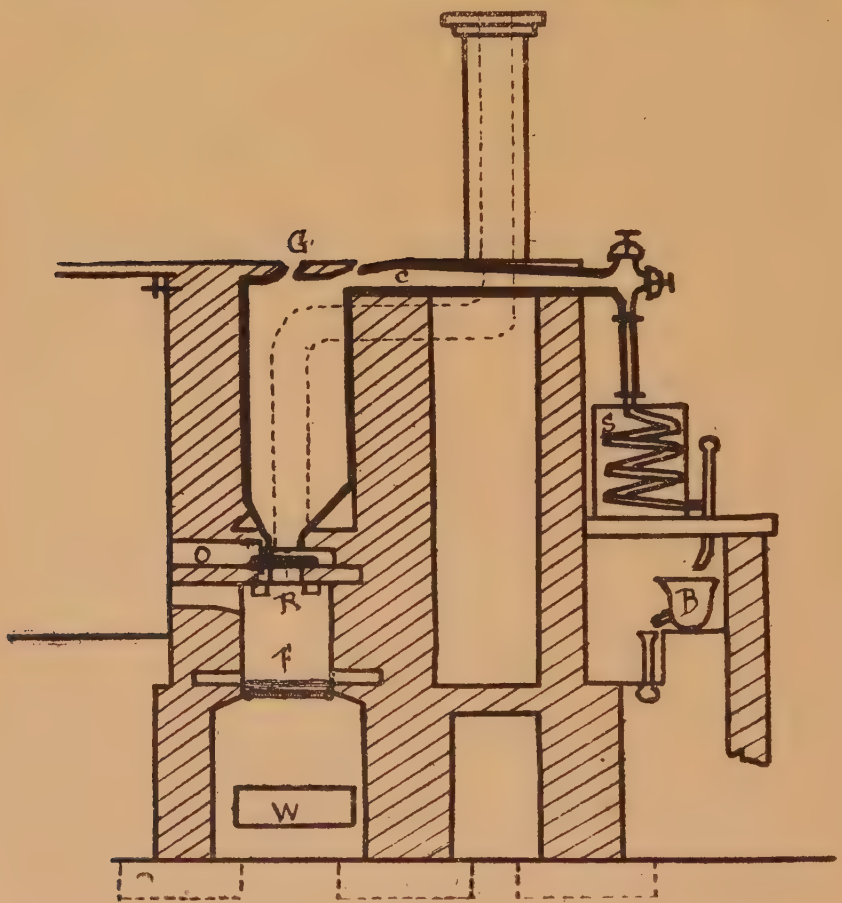


Fig. 6

Cornue Française (d'après *Chesneau*, An. des Mines, 1897)

Légende. — *G* bouche de chargement, *C* col de cygne, *S* réfrigérant, *B* bac, *R* registre, F foyer, W wagon culbuteur.

Bien que l'emploi de la cornue française soit presque abandonnée, nous commencerons par sa description. Elle présente en effet, malgré tout, de sérieux avantages, pour l'exploitation des gîtes à faible teneur, comme sont la plupart des gîtes français.

Les autres cornues actuellement en usage peuvent se diviser en trois catégories :

1° Fours verticaux : « Type *Ecossais* » ;

2° Fours rotatifs horizontaux : « Type *Fischer* » construits par THYSSEN ou FELLNER-ZIEGLER ;

3° Fours horizontaux ou faiblement inclinés à malaxeur interne « Type *Salerni* » « Type *Hulchin's* ».

Cornue française

Les cornues françaises, généralement groupées en batteries de 12-24 sont des cornues plates, parallélipipédiques, en fonte de 0 m., 02 d'épaisseur. La section de base mesure 1 m., 60 × 0 m., 35, la hauteur 3 m., 30, soit un volume de 1 mètre cube 8 environ. Chaque cornue porte, à la partie supérieure, une bouche de chargement de 0 m. 32 de diamètre et une tubulure pour la sortie des produits de distillation. A la partie inférieure, un orifice fermé par un registre sert à la décharge qui se fait dans un four de section rectangulaire de 1 m. 35 × 1 m. et de 1 m. 70 de haut, capacité suffisante pour recevoir une charge de schiste traité. La base de ce four est constitué par une porte en fer à deux battants s'ouvrant pour la vidange.

Les batteries sont disposées dans des massifs de maçonnerie séparés de la paroi des cornues par des pièces réfractaires protégeant ces dernières contre les variations brusques de températures, surtout pendant la période de chargement.

Conduite de l'opération. — On commence par assurer l'étanchéité absolue du registre *R* de la cornue que l'on vient de vider en introduisant environ 1 hectolitre de cendres ou de schiste épuisé. Le minerai concassé (1 mètre cube 40) alors amené par un wagonnet culbuteur, est versé en *G*, puis « régalé » au fur et à mesure pour combler les vides. La cornue est ensuite fermée à l'aide d'un tampon de fonte, luté avec un mélange d'argile et de sable, ce dernier empêchant le retrait de la pâte sous l'action de la chaleur. La distillation commence aussitôt que le schiste se trouve en contact des parois chaudes. Les vapeurs passent dans le col de cygne *C*, pour se rendre au réfrigérant *S*, où elles se condensent pour s'écouler dans un bac *B*. Pendant les trois ou quatre premières heures, il passe surtout des eaux ammoniacales trop diluées pour être utilisées, puis l'huile commence à couler « au fil ». On arrête l'opération environ vingt heures après la charge, avant l'expulsion complète des hydrocarbures. Le schiste, dans ces conditions, contient, en plus du coke, dû à la décomposition pyrogénée des carbures lourds, assez de produits volatils pour s'enflammer dans le four soumis à un très faible tirage. La partie non condensable du distillat est utilisée par le générateur de chaleur auquel elle est amenée par un collecteur. On ouvre alors le registre *R*, dont l'accès est assuré par une ouverture *O*. Le schiste tombe dans le four, où sa combustion permet la distillation d'une nouvelle charge. Celle-ci effectuée, il suffit d'ouvrir les portes de fer pour déverser les résidus dans un wagon de 15 hectolitres circulant dans une galerie souterraine et desservant toute la batterie.

Le personnel nécessaire est généralement composé de cinq ouvriers.

Discussion. — Les frais de premier établissement sont considérablement inférieurs à ceux de tous les autres procédés. Le mode de chauffage est très économique, puisqu'une cornue une fois allumée se chauffe d'elle-même pendant des mois. D'autre part la distillation laisse un excès de gaz suffisant pour les opérations accessoires de l'atelier et pour la production de la force motrice nécessaire à l'exploitation. On peut surtout lui reprocher une température insuffisante (350°) pour l'épuisement complet du schiste, qui ne rend ainsi que les 4/5 de la matière bitumineuse qu'il contient, et la faible valeur des eaux ammoniacales.

A ce dernier point de vue, on peut faire remarquer que les gisements français sont peu riches en azote et que, par conséquent, le type français pourrait être chez nous assez rémunérateur.

Cornue Écossaise

Les batteries du type écossais (*) sont composées de 4-10 (France) ou 16 (Écosse), groupes de 4 cornues, disposées autour d'un gazogène et emprisonnées dans un massif de maçonnerie. Ces cornues sont chauffées par les gaz non condensés de la distillation et par le gazogène alimenté à la houille lorsque ces derniers sont insuffisants. Cette dépense supplémentaire de combustible varie de 50 à 150 kilogs par mètre cube de schiste.

La cornue se compose essentiellement de 3 parties :

a) *Une trémie* en fonte ou en tôle d'acier d'une contenance d'environ 6 mètres cubes, portant, à sa partie supé-

(*) Type « Pumpherston » employé à Autun.

rieure, un regard, fermé par un tampon de fonte après chaque enfournement.

b) *Une cornue en fonte* de 3 à 4 m. de haut, à section trapézoïdale en coupe verticale, à section ovale en coupe horizontale reliée à la trémie par un joint étanche.

La face latérale est munie d'une tubulure permettant le départ des gaz.

c) *Une cornue en briques réfractaires*, également tronconique et plus large à la base, d'environ 5-6 mètres de hauteur, reposant sur 2 plaques horizontales en fonte, entre lesquelles se meut un arbre à lames animées d'un mouvement de va et vient qui assure la descente graduelle et continue du schiste épuisé.

Sous les cornues, accolées 2 à 2, la masse de la maçonnerie forme une chambre de défournement, par où arrive, à la partie supérieure, un courant de vapeur d'eau surchauffée. Des carneaux disposés régulièrement jusqu'à la trémie assurent le passage des gaz chauds.

Conduite des opérations. — Le schiste, en morceaux d'un demi décimètre cube est versé dans la trémie chauffée uniquement par rayonnement, puisqu'elle est séparée des carneaux par un plafond maçonné. Le minerai porté à 100° environ, y subit un séchage ; au fur et à mesure que le schiste épuisé est éliminé, la descente s'effectue. Lorsqu'il arrive dans la cornue en fonte, où règne une température d'environ 450°, l'huile distille et est entraînée par un courant de vapeur surchauffée aux dépens des résidus de la chambre de défournement. Le rôle de cette vapeur peut être résumée par les quelques considérations suivantes :

1° Elle empêche la décomposition des vapeurs hydrocarburées, en les diluant et en diminuant leur contact avec les parois chaudes ;

2° Au contact du carbone fixe elle se décompose suivant la réaction : $C + 2H^2O = CO^2 + 2H^2$ ce qui fournit des gaz combustibles et augmente considérablement la teneur utile des eaux ammoniacales.

Remarque. — La réaction $C + H^2O = CO + H^2$, qui serait idéale, étant très fortement endothermique, ne commence que vers 830° et n'est complète que vers 1125°. Or ces températures ne peuvent être atteintes, car le schiste est chauffé à travers des parois en briques : on dépasse à peine 900°.

3° Cette vapeur sert de régulateur de température, en transportant les calories supplémentaires de la zone inférieure, la plus chaude, et contenant le schiste distillé, vers les régions supérieures plus riches en huile, ce qui augmente le rendement thermique du four.

4° Elle facilite la condensation des vapeurs en se condensant elle-même.

5° Par sa légère surpression (10 cm. d'eau) elle diminue les rentrées de l'air ou des gaz chauds des carneaux, qui ramollissent le schiste privé de carbone et produisent des collages difficiles à détruire.

Remarque. — Si la pression est trop élevée, le phénomène inverse peut avoir lieu, les hydrocarbures passeront à travers les parois de briques. Le réglage de la vapeur est donc une question fort délicate.

Dans la cornue en terre réfractaire, le schiste, sous l'action combinée de la vapeur d'eau, injectée à sa base, et de la température (700-800°) perd son azote qui est transformé en ammoniaque.

Il reste alors un résidu argileux qui dans une opération bien conduite, ne doit plus contenir une proportion de car-

bone supérieure à 1,5 % ; on le défourne pour le conduire au « Terril ».

On traite généralement 3 mètres cubes, 5 par 24 heures. Les schistes séjournent 4 heures dans la trémie, 10 heures dans la cornue de fonte, 20 heures dans les cornues de briques.

Le chargement (500 kilogs) ainsi, que le déchargement, se font 6 fois par jour. La quantité de vapeur d'eau injectée est de 250 à 300 kilogs par tonne de schistes.

La surveillance de 40 à 60 fours peut être faite par 4 ouvriers pendant le jour, et par 2 ouvriers seulement, pour le service de nuit, car on ne charge que pendant le jour.

Discussion. — Le four Écossais est un appareil certainement très perfectionné, mais dont l'installation est très coûteuse. Certains auteurs lui reprochent la température élevée à laquelle on porte le schiste, ce qui affaiblirait le rendement et la qualité de l'huile. Ce défaut est compensé en partie par l'augmentation de produits ammoniacaux, favorisée par la haute température. Mais tandis que le prix des huiles paraît devoir augmenter, les sels ammoniacaux du schiste seront sérieusement handicapés par l'ammoniaque synthétique. D'après Guiselin (2) une installation pour le traitement annuel de 100.000 tonnes de schiste s'élèverait à 1.250.000 fr., qu'il faudrait amortir en douze ans.

Condenseurs ; Scrubbers. — A la sortie de la cornue le mélange vapeur-eau passe dans un tuyau collecteur, d'où un extracteur le fait circuler dans un jeu d'orgues, composé de tuyaux en fonte de 0 m., 10 de diamètre, dont le but est d'augmenter la surface de refroidissement (15-20 m^2).

L'été, un courant d'eau arrivant de la partie supérieure et s'étalant sur toute cette surface refroidit la masse. La plus grande partie des hydrocarbures et des vapeurs ammoniacales s'y condensent. L'autre partie est refoulée par l'exhauster, dans les scrubbers, en vue de la récupération de toutes matières utiles qu'elle peut encore contenir (ammoniaque, essences).

Scrubber pour la récupération de l'Ammoniaque. — Ce sont des cylindres en tôle de 1 m. 50 à 2 m. de diamètre de 5 à 6 m. de hauteur, munis intérieurement d'empilages de bois. L'eau, arrivant par le haut, dissout les derniéres traces d'ammoniac du courant gazeux arrivant en sens inverse. L'épuisement s'y fait méthodiquement selon le principe du « triple effet ». On récupère ainsi environ 1/10 de l'ammoniaque totale.

Scrubbers pour les essences. — Agencés de la même façon que les précédents, ils en diffèrent par le dissolvant qui, dans ce cas, est de l'huile de schiste purifiée, de densité 0,890 environ, ne distillant pas au-dessous de 150°. Les essences en solution sont mises en liberté par un courant de vapeur d'eau.

La circulation dans les scrubbers se fait au moyen de pompes. Un échangeur de température réchauffe le courant d'huile avant l'entraînement à la vapeur, à l'aide des calories que celle-ci lui abandonne dans la suite de l'opération. On emploie environ 500 litres d'huile par mètre cube de schiste distillé et on retire ainsi 10 à 15 litres d'essence. A la sortie des scrubbers, les gaz vont dans les tuyaux qui les distribuent aux cornues.

Four Fischer

Ce four est constitué par un cylindre horizontal de 20 mètres de long et de 2 mètres de diamètre, tournant à la vitesse de 1,5 tour à la minute. Son poids est très élevé et correspond à 1,250 kgs par tonne-jour de minerai. Incomplètement rempli (20 % de son volume), il n'est chauffé que sur les 2/3 de sa surface. On traite, dans ces conditions, 80 tonnes de schiste par 24 heures.

Discussion. — Son principal avantage est de réaliser la carbonisation à basse température. Grâce au mouvement de rotation et au remplissage imparfait de cet appareil, le schiste distille rapidement. Cependant celui-ci demeure trop longtemps dans le four (14 à 15 heures), ce qui amène la pyrogénation des huiles, c'est-à-dire l'affaiblissement du rendement. Enfin son installation est très onéreuse. C'est pourquoi les Allemands qui l'emploient, prétendent que la distillation n'est avantageuse que lorsque le minerai fournit 10 % en poids d'huile brute.

Four Salerni

Ce four est constitué, dans sa partie essentielle, par un cylindre horizontal en tôle d'acier de 1 à 2 mètres de diamètre et 6 mètres de longueur. Il est muni intérieurement d'un axe portant des palettes, destinées à assurer le brassage énergique du schiste. Une cloison, située en amont de la sortie de la cornue et par-dessus laquelle se déverse le schiste permet de régler l'alimentation suivant la valeur du minerai.

Discussion. — Les principaux avantages sont :

1° Augmentation de la surface de chauffe par la forme

spéciale donnée à sa paroi inférieure (24 mètres carré par tonne-jour), c'est-à-dire rapidité de la distillation (50-70 tonnes par 24 heures) ;

2° Le malaxage diminue la surchauffe, c'est-à-dire la pyrogénation, par une sortie rapide des vapeurs. D'où augmentation de rendement ;

3° Son poids (200 kgs par tonne-jour) est inférieur à celui du four Fischer qui s'en rapproche le plus.

Fabrication du sulfate d'ammoniaque

La fabrication du sulfate d'ammoniaque ne demande pas d'appareils différents de ceux employés communément (*) dans l'industrie du gaz d'éclairage.

Ils sont généralement à marche continue, ce qui permet de réaliser une grande production avec un minimum de machines et un maximum de rendement.

Leur construction est basée sur les faits suivants : l'ammoniaque existe dans les eaux de distillation à l'état de sels ; les uns facilement dissociables à chaud [$CO^3(NH^4)^2$ SH NH^4], les autres fixes [NH^4 Cl, SO^4 $(NH^4)^2$]. Il suffit donc de chauffer les premiers à une température appropriée, pour obtenir NH^3 par dissociation ; mais, par suite de la grande solubilité de ce gaz dans l'eau (739 volumes à 20°) il y a dissolution dans la vapeur. Quant aux seconds, il faut les traiter par déplacement à la chaux.

Conduite de l'opération. — On fait d'abord l'analyse des eaux ammoniacales (**), afin de préparer un lait de chaux de concentration déterminée (1,7 de CaO pour 1

(*) Les principaux brevets pris sont : D. R. P. 124.978, 140.824, 150. 228, 153.475, 169.444, 188.814, 194.567, 200.592, 204.858, 205.773, 217. 680.

(**) Voir page 77.

de NH^3, calculé + 10 % en plus). Ces eaux passent dans un réchauffeur où l'on utilise la chaleur de la liqueur épuisée, puis sont refoulées au sommet d'une colonne distillatoire.

Cette colonne possède intérieurement une série de plateaux en fonte sur lesquels descend successivement la liqueur ammoniacale qui rencontre en sens inverse, un courant de vapeur d'eau. Le carbonate et le sulfhydrate d'ammonium sont dissociés, et le gaz ammoniac est entraîné par la vapeur d'eau. La concentration diminue graduellement de plateau en plateau pour ne plus contenir, à la base de la colonne, que les sels fixes. On fait alors passer cette eau résiduaire dans un barbotteur à lait de chaux, alimenté par un récipient placé à un niveau supérieur (on consomme environ 8 kgs de chaux vive par mètre cube d'eau ammoniacale. L'ion NH^4 est déplacé par l'ion Ca. L'ammoniaque ainsi formée distille à son tour et rejoint la première partie dans le « craker ».

Le trop plein du barbotteur déborde dans un tuyau et coule sur des pierres circulaires disposées en gradins, ce qui augmente graduellement la surface de contact, en diminuant l'épaisseur de la couche liquide. Le courant de vapeur provenant d'une chaudière lèche la surface de cette couche, en lui enlevant presque totalement les dernières traces d'ammoniaque (il ne reste que 0,005 pour cent de NH^3). L'ammoniaque est conduite dans le « craker », bac en bois doublé de plomb et divisé en deux parties par une feuille du même métal. Le premier compartiment est fermé. Il est muni intérieurement d'un tuyau perforé, en plomb, par lequel arrivent des vapeurs ammoniacales sortant de la colonne rectificatrice, et d'un tube de section plus large, par où sont éliminés les gaz. C'est dans ce compartiment que se trouve l'acide sulfurique

que l'on a obtenu en faisant bouillir avec de l'eau le goudron acide provenant du raffinage de l'huile brute. La combinaison se fait avec un dégagement de chaleur tel qu'il y a formation de vapeur d'eau, qui va rejoindre, dans le type Écossais, la conduite alimentant les cornues. On sépare le sulfate formé, on l'essore, on le sèche dans une chambre spéciale, pour être enfin ensaché et prêt à être vendu.

On récupère environ 55 % de l'acide ayant servi au raffinage de l'huile brute; 120-150 kgs de vapeur sont nécessaires pour distiller les eaux ammoniacales d'une tonne de schiste.

L'huile brute, telle qu'elle sort des cornues doit subir, suivant les nécessités commerciales, différents traitements dont l'ensemble constitue le raffinage.

Raffinage

Les principales opérations du raffinage sont :

1° Déshydratation des huiles ;

2° Fractionnement en différents produits de propriétés déterminées ;

3° Purification par traitement chimique ;

4° Séparation de la paraffine.

1° *Déshydratation des huiles.* — L'huile brute contient de l'eau, dont la présence est une grave source d'ennuis. Elle occasionne, en effet, des dépôts qui encrassent rapidement les chaudières en formant un enduit mauvais conducteur de la chaleur (1/37 de la conductibilité du fer en moyenne) ce qui, pour un enduit d'une épaisseur de 6-10 mm. seulement, demande un supplément de combustible de 50-60 % Cet entartrage est fréquemment

la cause d'explosions. Mais le principal inconvénient est le débordement de mousses inflammables produites par l'eau.

Le mélange d'huile et d'eau sortant des cornues forme une émulsion, dûe à l'état colloïdal des sels organiques formés par certains constituants de l'huile (acides) avec les impuretés (notamment le bicarbonate de chaux) jouant le rôle de stabilisateurs. Pour obtenir la dissociation, on a donc recours aux méthodes générales de décomposition des produits colloïdaux : chaleur, électricité, électrolytes.

a) *Action de la chaleur.* — Un des premiers procédés employés est le procédé Wilke. Le mélange d'huile et d'eau est chauffé un peu au-dessus de 100° dans un appareil spécial. Bien avant cette température, la modification des tensions moléculaires amène la séparation, et l'eau tombe au fond du récipient. Le mélange de vapeur d'eau et de vapeur d'essences passe dans un réfrigérant où il y a condensation. Le distillat est alors ramené à la partie inférieure de l'appareil où il forme deux couches qu'on sépare par décantation. On reproche à cette méthode la difficulté de condensation des produits légers, qui ne peuvent être ainsi complètement récupérés.

b) *Action de l'électricité.* On fait passer l'huile à la température de 60-70° entre deux électrodes auxquelles on donne une différence de potentiel de 10.000 volts, au moyen d'un courant alternatif. Les particules d'eau se groupent et forment des chaînes continues reliant les deux électrodes. Un court-circuit s'établit et le filet d'eau est immédiatement vaporisé, ce qui interrompt instantanément le courant. D'autre part l'intensité de celui-ci peut être limité par un coupe-circuit à électro-aimant.

c) *Action des électrolytes.* On agite le mélange avec des

produits peu coûteux (carbonate de soude, soude, sulfate de fer, chlorure de sodium).

2° *Distillation et rectification.* — L'huile de schiste est un mélange complexe d'un grand nombre d'hydrocarbures, de phénols, de composés du soufre et de l'azote (bases pyridiques).

La distillation et la rectification ont pour but de fractionner cette huile en plusieurs parties, de façon à obtenir des produits de propriétés et de valeurs bien définies.

Elles s'appuient sur les notions suivantes : considérons un mélange de deux liquides. La séparation de ceux-ci se fera d'autant mieux que les points d'ébullition, régis par les densités seront plus éloignés. En effet, soit un mélange de deux corps *A* et *B*, il commencera à bouillir à une température voisine du point d'ébullition E, de A, si on suppose que l'on a $E < E_1$ (point d'ébullition de B). *A* distillera à la température E, mais, dès cette température *B* possède une certaine tension T de vapeurs qui, elles aussi, passeront dans le distillat. Or *T* est en raison inverse de E_1, ce qui revient à dire que plus E_1 est grand, c'est-à-dire plus il est différent de E, plus l'évaporation de B à la température E est faible.

Au début de la distillation, il passera donc principalement du corps *A* ; à la fin il passera surtout du corps *B*, et vers le milieu il y aura à peu près égalité. Plus généralement la portion qui passe la première contient les produits dont les points d'ébullition sont les plus bas, la portion finale renferme ceux dont les points d'ébullition sont les plus élevés, la portion moyenne étant, par sa composition, la plus voisine du produit initial. Au point de vue pratique il en résulte que l'on peut diviser ce qui passe en différentes portions, en se basant sur la température.

Supposons maintenant, comme dans le cas de l'huile de schiste, qu'on distille un mélange de $n > 2$ liquides dont les températures sont très voisines. A la température d'ébullition du liquide le plus volatil, on obtiendra un nouveau mélange dans lequel le pourcentage des constituants sera différent de celui du mélange primitif (il sera en raison inverse de leurs points d'ébullition). On n'obtiendra pas ainsi un produit pur, toutefois il sera possible de l'améliorer par les distillations successives des liquides recueillis à la même température, jusqu'à ce qu'on obtienne des produits commerciaux.

Mais ce n'est pas la seule façon d'enrichir le mélange par rapport à un de ses composants. On peut aussi appliquer la condensation fractionnée qui n'est en somme que le phénomène inverse du précédent.

Reprenons le mélange des deux liquides A et B. Les vapeurs du liquide A, souillées de vapeurs du liquide B, sous l'action réfrigérante du condenseur, ne passeront que partiellement à l'état liquide à la température E, point d'ébullition. Il faudra donc, pratiquement, pour ne pas avoir de pertes, maintenir le condenseur à la plus basse température possible. S'il en est ainsi, la composition du distillat sera la même que celle des vapeurs. Mais, si on fait passer celles-ci dans un condenseur intermédiaire, maintenu à une température légèrement inférieure à E, la condensation portera presque uniquement sur les vapeurs B, enrichissant ainsi en A le liquide sortant du condenseur proprement dit. Ce procédé porte le nom de « *déphlegmation* ».

Appareils distillatoires. — Les appareils employés sont de deux types différents, selon qu'ils servent ou non à distiller à sec avec formation de coke. Les pre-

miers sont dits appareils *à chaudières*, les seconds appareils *à pots*.

a) *Appareils à chaudières.* Ce sont des chaudières cylindriques horizontales, en tôle de 10-15 mm. d'épaisseur, de capacité variable — une augmentation de capacité favorise l'homogénéité et fournit un meilleur rendement calorifique. Ces chaudières portent, à la partie supérieure : un ou plusieurs collecteurs de vapeurs, (généralement simples cols de cygnes, reliés aux condenseurs), un tuyau d'arrivée de l'huile à distiller et divers dispositifs de sécurité (indicateurs de niveau, manomètre). Au fond de l'appareil, un tuyau perforé assure la circulation de la vapeur d'eau. Enfin, un robinet, placé à la partie inférieure de la chaudière permet l'évacuation des résidus de la distillation. Le chauffage se fait généralement par combustion des gaz d'un foyer qu'on évite de mettre sous la chaudière elle-même, ce qui pourrait occasionner des coups de feu et une décomposition de l'huile. La vapeur injectée est surchauffée dans une tuyauterie placée dans le foyer, ce qui assure une température un peu supérieure à la température de distillation de l'huile. Il va sans dire que la vapeur doit être complètement sèche, aussi met-on généralement sur la conduite d'amenée un appareil qui retient l'eau de condensation.

b) *Appareils à pots.* On pourrait, à la rigueur, distiller à sec, dans les appareils précédents, mais on leur en préfère d'autres mieux adaptés aux hautes températures et aux densités plus élevées des vapeurs d'huile ; ce sont les appareils à pots.

Ce sont des récipients cylindriques verticaux en fer malléable, sauf la base qui est en fonte. La partie supérieure comporte une arrivée d'huile, un col de départ pour les

vapeurs et un tuyau plongeant jusqu'à la partie inférieure de l'appareil et assurant l'entrée de la vapeur d'eau. Enfin, une porte, placée sur le côté, permet l'évacuation du coke. La condensation se fait dans un serpentin en cuivre ou en plomb appelé *ver*, (on emploie aussi par économie la fonte), refroidi par une cuve à eau. Il est muni, à la sortie de cette cuve d'un tube pour le dégagement des vapeurs non condensées et des gaz permanents. La séparation de l'eau et du distillat se fait dans un appareil du type « Florentin », par différence de densité.

Conduite des opérations. On a recours à une batterie de trois chaudières au minimum, cinq en général, chacune d'elle placée en contre-bas de la précédente. L'huile brute arrive dans la chaudière la plus élevée et traverse successivement chacun des éléments, dont les températures vont en croissant. Du fond de la chaudière inférieure, le liquide résiduaire est amené dans une série d'appareils à pots (16-28). On le laisse arriver pendant cinq heures dans chacun d'eux où il distille. Au bout de ce temps on change de pot et on continue la distillation à siccité dans le premier appareil.

Le distillat de la première chaudière est mis à part, il constitue le « naphte brut », les autres sont réunis et forment l'huile verte « green oil ». Le coke est défourné.

3° *Purification par traitement chimique.* — Bien qu'améliorés, ces deux distillats contiennent encore beaucoup trop d'hydrocarbures non saturés et de résines en dissolution, donnant aux huiles lampantes une flamme fuligineuse et une mauvaise odeur, et aux essences une coloration jaune. Les huiles de graissage ainsi préparées ont un aspect peu marchand.

Il faut donc les purifier par un traitement chimique approprié.

Principe. — Les carbures sont d'autant plus sensibles aux agents chimiques qu'ils sont moins saturés. On pourra donc, si l'on soumet un mélange d'hydrocarbures de différentes séries à une action oxydante limitée, laisser pratiquement inattaqués tels produits, dont la présence n'est pas indésirable.

On pourrait prendre probablement un agent oxydant quelconque pourvu qu'il soit suffisamment énergique, mais on s'est toujours cantonné dans l'emploi de quelques-uns (surtout de l'acide sulfurique).

Appareils. — L'opération se fait dans des bacs en acier, de très grandes dimensions, appelés « laveurs », munis d'un dispositif d'agitation (insufflation d'air) ; pour les essences on se sert d'agitateurs mécaniques.

Conduite des opérations. — On sèche préalablement les produits à raffiner, opération indispensable si on veut éviter l'attaque des appareils et une élévation de température nuisible à la qualité des huiles. Ils subissent ensuite, dans une première cuve, un traitement à l'acide sulfurique. L'acide dissout les bases pyridiques et les hydrocarbures les moins saturés. Son action doit être ménagée et ne pas aller jusqu'à l'attaque des oléfines, qui serait totale si l'on employait deux volumes de SO^4H^2 à 66° Bé pour un d'huile. D'autre part, quand on purifie les essences, un excès d'acide amène la formation d'éthers sulfuriques incolores et solubles, difficiles à éliminer et qui sont pourtant nuisibles, car, à une température relativement basse (120°), ils se décomposent en donnant du gaz sulfureux et du charbon. C'est pourquoi, dans ce cas, on ne dépasse pas un pourcentage de 1,5 d'acide à 66° Bé.

Après un brassage énergique de la masse, on laisse reposer et on décante le mélange lourd d'acide et d'impuretés dits « goudrons acides ». Toutefois ces derniers sont très difficiles à éliminer complètement, aussi doit-on faire couler l'huile dans un bac semblable, situé en contre-bas. L'excès d'acide y est neutralisé par une solution de soude et l'on décante les goudrons dits « à la soude », qui serviront dans le traitement de l'huile verte.

Les produits neutralisés sont distillés à nouveau dans des appareils semblables à ceux employés dans la distillation de l'huile brute. Ils sont ensuite fractionnés dans des rectificateurs à colonnes assez semblables à ceux, bien connus, des distilleries d'alcool et qu'il est inutile de décrire ici.

Les produits commerciaux obtenus dans cette série d'opérations sont : les essences, le pétrole, l'huile verte et le coke.

4° *Séparation des paraffines.* — Les huiles provenant des schistes français ne contiennent que très peu de paraffine, aussi nous ne dirons que quelques mots sur la séparation de ces substances.

L'huile est refroidie au moyen de mélanges réfrigérants appropriés, ou par la détente du gaz ammoniac. Les cristaux qui se déposent sont séparés du liquide à l'aide de filtres, pressés, puis purifiés par « ressuage ».

Nous mentionnerons enfin les principaux procédés de transformation des hydrocarbures lourds à point d'ébullition élevé en hydrocarbures volatils.

A notre connaissance aucun n'a encore été employé industriellement pour l'amélioration du rendement en essences et lampant du goudron de schiste. Cependant des

essais de laboratoires ayant été pleinement concluants, la question est sérieusement envisagée.

1° *Méthode du « Craking »*, fondée sur le fait établi en 1872 par THORPE et YOUNG, qui, en surchauffant les vapeurs de pétrole, ont obtenu des hydrocarbures plus légers.

Procédés BURTON (Standar Oil), DUSTON-THOLE, SMITH, DITTMAN, HALL etc (3).

2° *Méthode par catalyse.* — Les vapeurs de pétrole passent sur un catalyseur approprié et à une température déterminée (4).

3° *Méthode sans catalyseur.* — Procédé BERGIUS, Hydrogènation directe par de l'hydrogène venant de l'extérieur à 400° et 100 atmosphères (5).

BIBLIOGRAPHIE

(1) AGUILLON. Législation des mines. Béranger. Paris.

(2) GUISELIN A. Les Combustibles liquides, p. 496. Dunod. Paris, 1919, et *Mémoires de la Société des Ingénieurs Civils de France, p.* 496, *oct.* 1918.

(3) Congrès International des Combustibles liquides, du 9-15 octobre 1922. *Chimie et Industrie. N° spécial.* Paris, mai 1923.

(4) MAILHE A. Transformation des hydrocarbures solides ou à point d'ébullition élevé, en hydrocarbures liquides volatils. *Congrès International des Combustibles liquides, loc. cit.*, p. 188-195.

(5) CONNERADE E. La question des carburants, dans ses rapports avec la méthode d'hydrogénation sous pression élevée. *Congrès International Combustibles liquides, loc. cit.*, p. 196-199.

(6) WATERMANN (H.-I.) et PERQUIN (J.-N.). L'hydrogénation des huiles minérales ou de produits voisins, suivant le procédé Bergius. *Congrès International des Combustibles liquides, loc. cit.*, p. 200-207.

(7) ARON A. Note sur l'industrie française des schistes bitumeux. *Annales des Mines*, 1906.

(8) CHESNEAU. Industrie des huiles de schiste. *Annales des Mines*, 1897.

(9) CUNNINGHAM-CRAIG. Kukkersite, the Oilshale of Esthonie. *Journal of the Institution of Petroleum Technologie, Vol. VIII*, 32, *July*, 1922.

(10) COURAU R. Technique des Pétroles. Doin. Paris, 1921.

(11) Dorn K. Der Liasschiefer ùnd seine Bedeùtung als Brennmaterial. Tübingen, 1877.
(12) Graefe. Die Scottische Schieferindustrie, *p.* 69. ***Pétrol***, 1910.
(13) Hardel J. Recherche et exploitation du pétrole. Dunod, Paris, 1922.
(14) Molinari E. Chimie générale et îndustrielle. Dunod, Paris, 1920.
(15) Moreau I. Manuel d'Ichtyologie française. Les huiles industrielles (fabrication, transformations, applications). Dunod, Paris, 1892.
(16) Scheithauer. Fabrikation der Mineralôle Braùnschweig, 1895.
(17) Ulimann F. Encyklopādie der technischen Chemie. Berlin, t. X, p. 63-78.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES SCHISTES AU LABORATOIRE

Les prélèvements de schistes ont été effectués dans chacun des gisements de la façon suivante :

1° *Morre.* — L'affleurement principal se présentant en talus de part et d'autre du sentier (voir p. 26), nos échantillons ont été prélevés de la partie supérieure du talus, recouvert de vergers, à la partie inférieure, soit sur une hauteur de 3 m. 50 environ, tous les 50 centimètres.

Un affleurement, d'ailleurs assez faible, de marnes bitumineuses, et séparé du précédent par la voie ferrée, en face du cimetière, a aussi été examiné.

2° *Lods.* — Les échantillons ont été prélevés dans le puits et la galerie de l'ancienne exploitation : quatre dans chacun.

Nous avons ensuite effectué sur chaque lot la détermination du rendement en huile brute, décrite plus loin. L'analyse immédiate qui va suivre est celle du lot qui nous a fourni le meilleur rendement en goudron primaire, soit pour Morre la couche de 2 m. 50 à 3 m., pour Lods (puits), de 1 m. 50 à 2 m. (voir p. 76).

Analyse immédiate des schistes

Humidité. — Un gramme de schiste pulvérisé est étalé en couche mince sur un verre de montre, puis placé dans une étuve où passe un léger courant d'air produit par un

aspirateur à écoulement d'eau. On le maintient ensuite à une température de 100-110°, jusqu'à poids constant. On pèse à nouveau, après refroidissement dans un dessicateur à acide sulfurique. Le poids d'eau est obtenu par différence.

Trouvé :	Morre	0.0273	2.73 %
	Lods	0.0375	3.75 %

Remarque. — L'état hygrométrique d'un schiste est très variable puisqu'il est en relation avec l'eau de carrière et avec la durée de son séjour au laboratoire.

Matières volatiles. — Un gramme de schiste désséché comme il est indiqué précédemment, est introduit dans un creuset de platine taré, qu'on bouche avec un couvercle muni d'une petite cheminée de 15 mm de hauteur et de 5 mm de diamètre.

La calcination s'effectue sur un chalumeau à gaz, alimenté d'air par une trompe soufflante.

Elle comprend deux phases :

1° La flamme du chalumeau réglée de façon à être maintenue à la limite du bleu et du blanc lèche la paroi extérieure du creuset. Le schiste commence à distiller, et un jet de flamme blanche sort de la cheminée.

Remarque. — Le réglage du chauffage tel que nous venons de le décrire est très important. En effet, si dès le début de l'opération la température devenait trop élevée, la distillation trop vive occasionnerait des projections de particules solides.

2° Lorsque cette flamme commence à se réduire très sensiblement on donne un « coup de feu ». Pour cela, on augmente l'arrivée d'air du chalumeau. La flamme devenue bleue, presque incolore, est dirigée sur le fond du creuset. Ce fond, puis le creuset tout entier sont ainsi portés au

rouge vif. On continue l'opération jusqu'à ce que la flamme d'hydrogène ait complètement disparu. On éteint, on laisse refroidir le creuset dans un dessicateur à acide sulfurique, on enlève le couvercle, on pèse. Par différence on a la teneur en matières volatiles.

Trouvé : Morre 0.2630 26.30 %
Lods 0.2455 24.55 %

Modification. — Cette méthode de dosage employée communément présente de sérieuses causes d'erreurs. En effet, à la température à laquelle on opère, tout ou partie du carbonate de chaux du schiste est dissocié. Le gaz carbonique dégagé entre donc dans la teneur en matières volatiles, qui de ce fait se trouve faussée.

Nous avons donc modifié la méthode précédente de la façon suivante :

2 grammes de schistes désséchés sont introduits dans un bécher, dans lequel on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique dilué en chauffant légèrement et jusqu'à ce qu'il n'y ait plus effervescence. On lave à l'eau cinq à six fois par décantation sur filtre taré, puis finalement on jette le résidu sur le filtre par un jet de pissette. On lave celui-ci jusqu'à ce que le filtrat additionné de quelques gouttes de nitrate d'argent ne donne plus de précipité. On sèche à l'étuve en ne dépassant pas 110°. On pèse le résidu, puis on continue l'opération comme dans la méthode précédente. Toutefois, il est nécessaire de déterminer par une opération à blanc la teneur en matières volatiles d'un filtre qu'on retranchera dans la pesée finale.

On peut de même retrancher le poids de cendres des filtres employés.

Trouvé : Morre 0.202 11.7 %
Lods 0.306 15.3 %

Carbone fixe. — Le résidu provenant de la détermination de la teneur en matières volatiles de 1 gramme de schistes par la première méthode, est déposé dans une capsule de platine tarée, et maintenue pendant 2 heures au moins dans un four à mouffle chauffé au rouge modéré. On pèse, on laisse refroidir dans un dessicateur. La différence donne la teneur en carbone fixe.

Trouvé :	Morre	0.0200	2. %
	Lods	0.0145	1.45 %

Cendres. — Il reste enfin les cendres, qu'on peut obtenir directement en chauffant, pendant au moins 2 heures, 1 gramme de schiste à 800° dans un four à moufle.

Trouvé :	Morre	0.6897	68.97 %
	Lods	0.7025	70.25 %

Dosages des cendres

Dosage de la silice. — *a*) On commence tout d'abord par désagréger la masse. Pour cela, les cendres de 1 gramme de schistes sont introduites dans un creuset de platine avec quatre fois leur poids de carbonate de soude pur et anhydre. On mélange intimement avec une baguette de verre à bouts arrondis, puis on essuie celle-ci avec une pincée de carbonate de soude placée sur une carte. On jette cette poudre dans le creuset qu'on ferme et qu'on enfonce jusqu'au tiers de sa hauteur environ, sur un triangle de fer. On chauffe sur un chalumeau à gaz, d'abord modérément de façon à éviter les projections occasionnées par un trop fort dégagement de gaz carbonique. On augmente progressivement le chauffage qu'on termine par un « coup de feu ». L'opération est achevée lorsque la masse fond tranquillement sans dégagement gazeux en son sein.

Le creuset encore rouge est porté sur une plaque de métal qui permet un refroidissement rapide de telle façon que la concrétion de la masse subsiste et permette presque toujours de l'enlever complètement d'un seul morceau.

b) On place la substance (ou le creuset avec son contenu) dans un bécher. On y ajoute 10 à 15 fois son poids d'eau Après un chauffage de une demi-heure environ, on ajoute petit à petit de l'acide chlorhydrique. On couvre le bécher avec un verre de montre afin d'éviter les pertes de liquide entraîné par CO^2. On maintient une température modérée qui facilite la dissolution. Si la désagrégation est complète la dissolution dans l'acide chlorhydrique est parfaitement limpide et l'on y voit flotter des flocons légers de silice.

c) On verse alors dans une capsule le contenu du bécher, qu'on lave, ainsi que le verre de montre. On évapore à sicité au bain-marie et on chauffe le résidu jusqu'à ce que tous les grumeaux soient bien divisés, desséchés à fond, et qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides.

Après refroidissement, on humecte la masse uniformément avec de l'acide chlorhydrique, de façon qu'elle soit demi-fluide, on laisse reposer une demi heure, on chauffe au bain-marie, on verse de l'eau chaude, on remue en laissant déposer, on décante sur un filtre, on agite de nouveau la silice avec un peu d'acide chlorhydrique, on chauffe, on étend d'eau, on décante de nouveau, on répète l'opération une troisième fois, puis on jette le précipité sur le filtre, on lave à l'eau acidulée, puis à l'eau bouillante, on calcine dans un creuset taré. On pèse.

Trouvé :	Morre	0.3095	30.95 %
	Lods	0.4100	41. %

Dosage de l'alumine et du fer. — Les filtrats de cinq opérations semblables à la précédente sont réunis,

concentrés au bain-marie dans un bécher et additionnés de 5 centimètres cubes d'acide nitrique concentré pour peroxyder le fer. On fait bouillir environ 5 minutes et on additionne la solution à peu près de deux fois son volume de chlorure d'ammonium à 10 %. On ajoute alors goutte à goutte à la solution chaude un excès d'ammoniaque. L'alumine et le fer précipitent.

Remarque. — L'acide phosphorique précipiterait également, mais un essai séparé nous ayant montré qu'il n'existait qu'à l'état de traces dans nos échantillons, nous n'en avons pas tenu compte.

On laisse déposer le précipité. On décante le liquide sur un filtre, en gardant le précipité. On le lave deux ou trois fois par addition d'eau et décantation. On entraîne le précipité sur un filtre et on lave le vase et le filtre avec un jet de pissette à eau chaude. On fait tomber le précipité, en lavant soigneusement le filtre, dans une capsule de platine. On réduit presqu'à siccité et on dissout les oxydes dans l'acide chlorhydrique. On traite alors par une solution de potasse pure en grand excès, on fait bouillir pendant un quart-d'heure environ, on étend d'eau chaude et on filtre. Le précipité contient $Fe(OH)^3$, tandis que la solution contient l'alumine.

a) *Fer.* — Comme les précipités d'hydrate de fer retiennent toujours de l'alcali, pour doser le fer, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on le précipite à nouveau par l'ammoniaque, en y ajoutant quelques gouttes de brome, dans une capsule au bain-marie. On sèche, on calcine et on pèse. Le fer est à l'état de Fe^2O^3 rouge-brun.

b) *Alumine.* — Le filtrat contenant l'alumine et un excès de potasse est neutralisé, en présence de méthylorange,

par une solution étendue d'acide azotique, qui neutralise également la base de l'aluminate. L'alumine précipite, on lave à l'eau distillée, on sèche, on calcine, et on pèse;

Trouvé :

Fe^2O^3	Morre	0.1855	3.71 %
	Lods	0.3200	6.40 %
Al^2O^3	Morre	0.5045	10.09 %
	Lods	0.3550	7.10 %

Dosage de la chaux et de la magnésie. — *a*) Le liquide séparé du fer contient toute la chaux et la magnésie, on le concentre, on le porte à l'ébullition et on y verse une solution chaude d'oxalate d'ammonium en léger excès pour précipiter CaO. On couvre le bécher et on abandonne douze heures environ, jusqu'à ce que le précipité soit complètement déposé,

Lorsque la liqueur surnageante est claire on s'assure qu'elle ne précipite plus par l'oxalate. On verse le liquide sur un filtre assez grand en prenant garde de ne pas entraîner le précipité. Lorsque tout le liquide est passé, on fait tomber sur le filtre le précipité en le chassant avec de l'eau chaude. — Ne jamais jeter de nouveau du précipité sur le filtre avant que tout le liquide qui se trouvait sur ce dernier soit complètement égoutté — On enlève les parcelles adhérentes à la paroi du vase avec une baguette de verre à caoutchouc. On évite ainsi que le liquide passe trouble. On lave à l'eau chaude, on sèche à l'étuve. On calcine fortement, au chalumeau, l'oxalate jusqu'à ce qu'il soit en grande partie caustifié, on ajoute quelques gouttes de SO^4H^2 dont on chasse doucement l'excès, puis on calcine au chalumeau.

On pèse à l'état de SO^4 Ca.

Trouvé : Morre 2.4400 20.10 %
Lods 1.1270 9.28 %

b) Le filtrat de l'opération précédente est chauffé avec précaution pour éliminer les sels ammoniacaux. On y ajoute un léger excès d'ammoniaque (jusqu'à réaction à peine alcaline). On mélange ensuite le liquide avec un excès de phosphate de soude (15 cm^3 de solution saturée) on agite en ayant soin de ne pas toucher les parois du verre avec l'agitateur pour éviter une adhérence du précipité qui serait très difficile à enlever. On laisse reposer environ 12 heures, puis on filtre. Les parcelles adhérentes aux parois du verre sont enlevées avec une petite barbe de plume qu'on lave au-dessus du filtre avec un peu d'eau ammoniacale (3 parties d'eau pour une d'ammoniaque de densité 0,96). Le filtre est lavé de même jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide additionnées d'acide nitrique et d'un peu de nitrate d'argent ne se troublent plus. On sèche, on calcine au rouge vif. Si le pyrophosphate de magnésium n'est pas tout à fait blanc, on humecte avec quelques gouttes d'acide azotique qu'on fait évaporer et on le chauffe à nouveau.

Trouvé : Morre 0.0276 0.20 %
Lods 0.0248 0.18 %

Dosage du soufre total

Nous avons employé la méthode d'Escka. On introduit dans un creuset de platine : 1 gramme de schiste pulvérisé avec 2 grammes d'un mélange de deux parties de magnésie calcinée pure, rigoureusement exempte de sulfate, et une partie de CO^3Na^2 anhydre chimiquement pur. Pour éviter l'action des gaz des brûleurs pouvant

contenir du soufre, placer le creuset sur un support formé d'un carton d'amiante perforé et incliner le tout.

Régler la flamme de telle façon que seule la partie inférieure du creuset soit portée au rouge. Au bout d'une heure environ pendant laquelle on remuera fréquemment le mélange à l'aide d'un fil de platine, l'incinération est terminée.

Laisser refroidir le creuset, et introduire son contenu dans un bécher contenant de l'eau distillée, ajouter de l'eau de brome pour oxyder les sulfites jusqu'à coloration légèrement jaune, aciduler par l'acide chlorhydrique pur, filtrer et précipiter, dans la solution claire, l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Filtrer, sécher et calciner le précipité. Son poids multiplié par le facteur $\frac{S}{SO^4Ba} = 0.1373$ donne la teneur en soufre de un gramme de schiste.

Trouvé :	Morre	0.0141	1.41 %
	Lods	0.0289	2.89 %

Distillation du schiste

La matière hydrocarburée du schiste résulte, d'après Engler (1), de la polymérisation des « anabitumes » qui peuvent être plus ou moins dépolymérisés naturellement et donner des « catabitumes » comprenant la partie soluble des bitumes du schiste.

Ces « polybitumes » et « catabitumes » forment le groupe des « pyrobitumes » non perceptibles à l'œil, au toucher et souvent même à l'odorat.

Le fait que ces substances ne sont solubles qu'en très faibles proportions dans les solvants habituels, a servi

à certains auteurs pour confirmer la théorie organique (2).

Les schistes qui sont des roches imprégnées de « pyrobitumes » sont, inflammables à une température variant avec la richesse et la nature des hydrocarbures qu'ils renferment. Ils ne peuvent libérer ces derniers que par une distillation pyrogénée d'où leur nom « de pyroschistes ».

Les appareils employés au laboratoire pour la distillation du schiste sont très nombreux. On se contente généralement de cornues en grès ou en fonte, ou même de simples tubes dans lesquels on introduit le schiste concassé en morceaux de la grosseur d'une noisette. Le chauffage se fait, soit à l'aide d'un petit four en terre réfractaire, soit avec un chalumeau qu'il est plus facile de régler.

Celui que nous avons fait construire pour nos essais est un appareil distillatoire par la vapeur d'eau surchauffée.

Il se compose :

1° D'un générateur de vapeur G cylindrique de 280 mm. de hauteur et de 210 mm de diamètre, portant sur sa face latérale un niveau d'eau *n*, à sa partie supérieure une soupape à bille et un orifice pour le passage de la vapeur.

2° D'un surchauffeur *S*, composé d'un serpentin tronconique en cuivre, de 5 mm de diamètre intérieur protégé contre l'action oxydante de la flamme par une toile métallique en épousant la forme. Le chauffage se fait par un chalumeau à gaz-air (l'air étant fourni par une trompe soufflante à eau).

3° De la cornue proprement dite *F*, qui peut se décomposer elle-même en trois parties :

a) une partie cylindrique en tôle d'acier de 4 mm, à fond renforcé (8 mm), de 190 mm de haut, 145 mm de diamètre, présentant, à sa partie supérieure, un rebord circu-

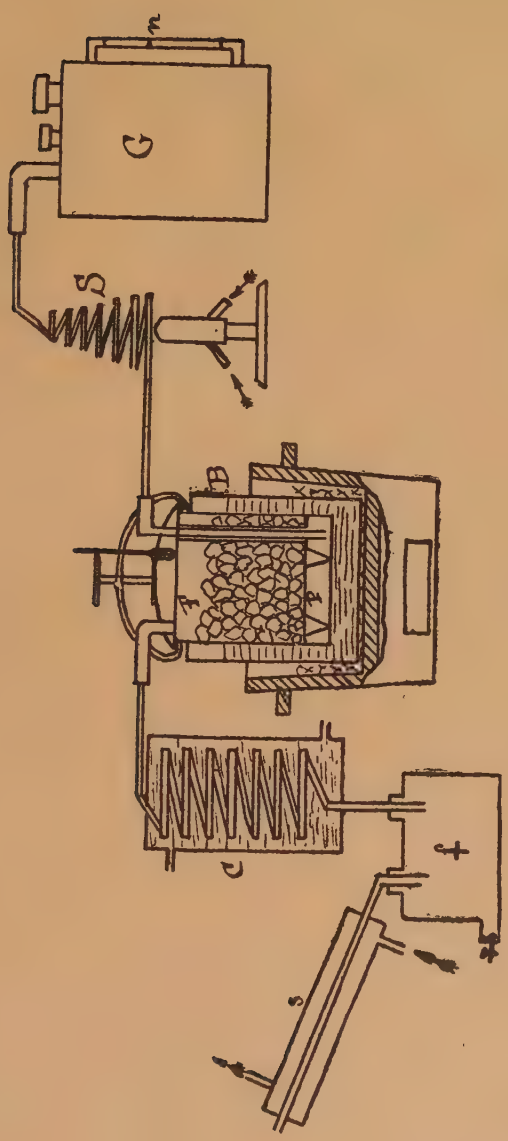


FIG. 7

Légende. — *G* générateur de vapeur, *S* surchauffeur, *F* cornue, *B* bain de plomb, *P* plaque perforée, *C* condenseur, f flacon récepteur, *s* réfrigérant.

laire de 20 mm de large, sur lequel s'applique le couvercle.

b) une plaque *P*, de 142 mm de diamètre, perforée de trous de 6 mm de diamètre, portant, d'un côté, trois supports de 23 mm de hauteur, de l'autre un tube cylindrique en tôle de 160 mm de hauteur et 15 mm de diamètre ;

c) un couvercle, portant un tube descendant de 162 mm de long s'emboitant dans le tube cylindrique de la plaque précédente, d'un tube ascendant pour le dégagement des gaz de la distillation et une gaine pour le thermomètre.

L'obturation entre les parties *a* et *c* est assurée par un joint d'amiante, le couvercle et la partie cylindrique de la cornue étant fortement serrés par une bride à poignée munie d'un pointeau. Un bain de plomb *B*, dans lequel plonge la cornue, est maintenu en fusion par un four à réverbère. Son but est d'empêcher, surtout au début de la distillation, — le refroidissement de la vapeur surchauffée et de régulariser le chauffage en jouant le rôle de volant de température.

4° D'un condenseur *C*, constitué par un serpentin vertical de cuivre, refroidi dans un bac à courant d'eau rapide, et relié hermétiquement à un flacon de verre *f*, où l'on recueille le distillat. Ce flacon est muni de 2 tubulures supérieures, l'une portant le tube d'arrivée du condenseur, l'autre un réfrigérant *s*, incliné, ayant pour but de condenser les parties plus volatiles, et d'une tubulure inférieure et latérale pour la décantation des eaux ammoniacales.

Mode opératoire. — On introduit dans la cornue, de 1,5 à 2 kilogs de schistes concassés de la grosseur d'une petite noisette, et on la clôt hermétiquement en serrant fortement la bride.

Avant d'introduire la cornue dans le bain de plomb, on porte celui-ci à une température un peu supérieure à son

point de fusion, afin d'éviter une solidification brusque lorsqu'on y plonge la cornue, puis, l'eau du générateur est amenée à l'ébullition. Les différentes parties de l'appareil sont alors reliées à l'aide d'ajustages appropriés. Le surchauffeur est porté au rouge, les courants d'eau réfrigérants sont assurés.

La vapeur d'eau sortant du générateur *G*, surchauffée en *S*, arrive à la partie inférieure de la cornue, s'élève dans celle-ci à travers les trous de la plaque *P*, chauffe le schiste et entraîne les gaz de distillation dans le condenseur. Le rôle de cette vapeur est très important (voir cornue écossaise, p. 52).

La température de la cornue est maintenue entre 400 et 450°, jusqu'à ce que l'huile ne coule presque plus. On enlève alors le thermomètre et on active fortement le feu, afin d'augmenter le rendement en ammoniaque.

Remarque. — La pression du courant de vapeur d'eau sortant du générateur *G* est réglée à l'aide d'une soupape. L'expérience nous a montré que celle-ci devait être assez faible afin d'éviter des pertes. En effet, le joint malgré toutes les précautions, n'est pas absolument étanche dans le cas des fortes pressions. D'autre part, l'huile recueillie est fortement émulsionnée.

Deshydratation des huiles

Le rendement en huile de la cornue ne peut se faire qu'après déshydratation du distillat.

La différence de densité de l'huile et de l'eau devrait permettre, après plusieurs décantations successives, d'obtenir une huile presque anhydre. Malheureusement, il n'en est pas ainsi, une quantité notable de l'huile reste en

émulsion avec l'eau, état favorisé par un poussier qu'on ne peut jamais complètement éviter.

En effet, les particules solides ou liquides dispersées dans un fluide, semblent ne plus obéir à l'action de la pesanteur (3). Ce fait provenant de ce qu'à l'action de la pesanteur, force constante, s'oppose la résistance du fluide, force s'exprimant par la formule de Stokes $R = 6 \pi a r V$

$\pi = 3,14$; a) coefficient de viscosité du fluide.

r) rayon de la particule supposée sphérique.

V) vitesse de la particule dans le fluide.

Lorsque R devient égal au poids de la particule (diminué du poids du volume du fluide déplacé), la chute de celle-ci devient excessivement faible, retardée d'autre part par les courants de convection du fluide. Mais a, coefficient de viscosité, diminue avec la température; nous pourrons donc, par chauffage, diminuer R et accélérer la chute. Mais, ici encore, on est limité par la nécessité de ne pas chasser les produits volatils.

Nous avons donc opéré de la façon suivante : le mélange émulsionné est introduit, avec un peu de ponce, dans un ballon à distiller, en verre Pyrex, taré, qui est chauffé très doucement dans une marmite en fer — on évite le contact du ballon et de la marmite —. Le col du ballon est couvert d'une plaque d'amiante, afin de maintenir la température de l'enceinte, que l'on règle avec un thermomètre. On chauffe très lentement, jusqu'à ce qu'un second thermomètre, placé à la hauteur du tube de sortie des vapeurs, marque 130° ; à ce moment, toute l'eau a distillé en entraînant les essences légères et même une partie des essences moyennes. Celles-ci, surnageant sur l'eau, sont décantées et réunies au goudron restant dans le ballon, lequel contient alors l'huile de schiste anhydre. On pèse.

Cette méthode est longue et le réglage du chauffage fort délicat, si on veut éviter les mousses et les soubresauts.

La méthode suivante (4), publiée tout récemment et que, pour cette raison, nous n'avons pas pu employer, semble supprimer tous ces inconvénients. Le mélange émulsionné d'huile et d'eau est traité par l'éther sulfurique à 66° Bé qui dissout l'huile. On verse la solution éthérée dans un décanteur où il se forme deux couches : une couche supérieure éther-huile et une couche inférieure eau. On laisse reposer quelque temps et on décante. La solution éthérée est désséchée avec du sulfate de soude anhydre, puis filtrée sur filtre de papier, dans un matras taré, lequel reçoit aussi l'éther de lavage du filtre. L'éther est ensuite distillé et récupéré par chauffage au bain-marie à 50°. Les dernières traces d'éther sont chassées, en laissant, après cette opération, le matras séjourner dans une étuve, entre 40° et 50° jusqu'à poids constant. On dose l'eau par différence.

Une méthode très simple pour le dosage de l'eau dans les pétroles (5) consiste à les traiter par le carbure de calcium et à mesurer le volume de l'acétylène dégagé.

La présence d'eau dans l'huile peut être facilement décelée au moyen de quelques grains de sulfate de cuivre anhydre qu'on y projette. Dans l'affirmative, le sulfate prend sa teinte caractéristique.

Résultats. — Nous avons effectué ainsi 33 essais sur les schistes de Morre et 18 sur les schistes de Lods.

Pour Morre, en ne tenant aucun compte d'une couche superficielle variant suivant l'endroit de 0 m. 50 à 0 m. 80 et qui donne de 1 à 2 % d'huile les rendements des couches examinées sont de 5,5 à 6 %. Nous avons cependant obtenu, dans la couche de 2 m. 50 à 3 m. une moyenne de 7,5 %.

D'autre part l'affleurement de marnes signalé au début de ce chapitre et sur lequel nous avons effectué 4 distillations, donne une moyenne de 2 %.

Pour Lods, la moyenne est plus élevée. Dans le puits, en négligeant toujours le toit du gîte, on trouve des moyennes de 8,0 à 8,5 %, qui ont atteint 9 % dans la couche de 1 m. 50 à 2 m. 00.

Les rendements fournis par les schistes de la galerie sont légèrement inférieurs (7 à 8 %).

Densité des huiles

La densité peut être déterminée à la température ordinaire, en se servant soit de la balance hydrostatique de Mohr-Westphal, soit d'un densimètre.

Ce dernier permettant des mesures rapides et suffisamment précises a été employé par nous.

Mode opératoire. — L'huile est versée dans une éprouvette, assez large pour supprimer tous frottements ou phénomènes de tension capillaire au cours de l'opération. On y plonge un densimètre de précision pour huiles lourdes (950-1000), qu'on abandonne à lui-même ; il y flotte alors dans une position déterminée. La densité cherchée est lue au point d'émersion, sur la tige graduée. Cependant la lecture se complique du fait que, par adhérence, l'huile monte contre la tige et forme une frange. Comme on devrait lire dans le plan du niveau d'huile, mais que l'opacité de celle-ci ne le permet pas, on fait une légère correction additive.

On plonge alors le thermomètre dans l'huile et on le laisse jusqu'à équilibre. On note la température de l'opé-

ration, puis on ramène la densité à 15° au moyen de tables de corrections.

Trouvé : Morre 0.980
Lods 0.951

Viscosité des huiles

La viscosité ou coefficient de frottement intérieur d'un corps est la résistance qu'ont les plus petites particules de celui-ci à glisser les unes sur les autres.

Sa détermination est basée sur les faits suivants :

Quand un liquide s'écoule par un tube capillaire de grande longueur, la vitesse d'écoulement n'est plus régie par les lois simples de l'hydrodynamique (vitesse linéaire et force vive), par suite du frottement des molécules à l'intérieur du liquide.

Le coefficient de frottement interne, ou coefficient de viscosité absolue, et qui s'exprime en dynes par cm², dans le système C. G. S., est donné par la formule de Poiseuille :

$$\mu = \frac{\pi p r^4}{8 v l} \cdot t$$

ou p est la pression sur l'unité de surface de l'orifice du tube capilaire, r le rayon du tube, v le volume du liquide qui a passé dans l'appareil, en t secondes ; l la longueur du tube.

Mais, comme, dans la pratique, l'emploi de tubes longs et capillaires serait fastidieux, on préfère leur en substituer d'autres de hauteur assez faible et de diamètre assez fort.

On compare habituellement la viscosité du liquide examiné à celle d'un liquide type de viscosité connue. Autrement dit, on détermine le coefficient de frottement intérieur, par les temps d'écoulement relatifs de deux

volumes égaux de liquides qui s'écoulent par un orifice étroit, dans des conditions identiques. (Pour simplifier les opérations, l'appareil est préalablement étalonné.)

Dans ces conditions, il vient :

$$\mu = K.\, t\, d$$

ou K est la constance d'étalonnage, d la densité du liquide, t son temps d'écoulement.

μ est fonction de la température, mais ce n'est pas une fonction linéaire, car, pour les huiles contenant des matières cireuses, paraffines, comme c'est le cas des huiles de schistes, la viscosité, relativement élevée à la température ordinaire, diminue beaucoup plus lorsque la température s'élève, qu'avec les huiles qui sont dépourvues de ces substances.

La détermination de la température de l'opération a donc une grande importance : il arrive quelquefois que, pour une différence de 1°, on obtienne des écarts de 15 à 20 %.

Les appareils employés sont très nombreux et d'une manipulation assez délicate.

Dans l'appareil Barbey (ixomètre), on mesure la quantité de produit qui s'est écoulée dans l'unité de temps, soit une heure. On obtient ainsi le degré de fluidité, c'est-à-dire l'inverse de la viscosité.

Les appareils de Redwood et de Saybolt diffèrent du précédent en ce que la viscosité est exprimée en secondes, c'est-à-dire que ce qu'on appelle ici viscosité est la durée de l'écoulement. Il existe deux types d'appareil Redwood. I et II, dont les résultats sont à peu près dans le rapport 10 à 1.

Dans le viscosimètre d'Engler, le degré de fluidité est obtenu en divisant le temps nécessaire à l'écoulement

d'une certaine quantité de liquide à essayer, par le temps nécessaire à l'écoulement de la même quantité d'eau à 20°.

On a environ 1° ENGLER = 30 secondes REDWOOD I ou 3 secondes REDWOOD II.

Un appareil tout récent (6) imaginé par LARDOON et KNOPF s'appuie sur un principe tout différent. La durée du trajet de deux sphères de même poids, à travers deux tubes d'huiles de viscosités différentes dépend de leurs viscosités relatives. Si on connaît la viscosité de l'huile contenue dans un de ces tubes, il sera possible d'établir une échelle permettant de mesurer directement la viscosité d'une huile quelconque à examiner.

L'appareil, de la grosseur d'un stylographe se remplit automatiquement. Il ne demande aucune correction et donne par simple lecture, sans chauffage préalable, la viscosité à 100° Farenheit. Bien que l'opération complète ne dure que 30 secondes, sa précision est de 98,5 à 99 % en secondes Saybolt. De plus, tandis que dans les viscosimètres ordinaires la vitesse de l'écoulement dépend en partie du poids spécifique du produit à examiner, ici la vitesse de la sphère dépend uniquement de la viscosité cherchée.

L'appareil dont nous nous sommes servi est le viscosmètre de BAUMÉ. Il se compose :

a) d'une jaquette thermostatique et son réfrigérant permettant de réaliser une température constante dans la chambre-éprouvette, également en verre, où s'effectue l'opération.

b) du tube viscosimétrique proprement dit, portant un renflement entre deux repères *a* et *b*, et un troisième repère *c* à sa partie inférieure.

La détermination des mesures demande l'emploi d'un thermomètre et d'un chronographe au cinquième de seconde.

Mode opératoire. — On prend la viscosité à 20°. Pour cela, on remplit le thermostat avec de l'eau ayant une température un peu inférieure (18° par exemple) si celle du laboratoire est supérieure, et au contraire à une température un peu supérieure si celle du laboratoire est inférieure à 20°.

Le tube viscosimétrique préalablement lavé et rincé avec soin, successivement à l'alcool et à l'éther, est alors introduit dans l'éprouvette au fond de laquelle on a versé 20 centimètres cubes d'huile à essayer.

On s'assure que l'huile affleure exactement au trait de repère *c*, et que le tube viscosimétrique est bien vertical. On attend alors que la température soit de 20° exactement. A ce moment là, on a le temps, avant que la température varie sensiblement, de prendre 3 à 4 mesures de la viscosité. Pour cela, on fait monter l'huile dans le tube par aspiration avec une poire en caoutchouc, un peu au-dessus du trait de repère *a*. Lorsque l'huile passe en face du trait de repère *a*, on déclanche le chronographe, on l'arrête quand le ménisque passe en face du trait de repère *b*. On a ainsi 3 à 4 temps t, t', t'', t''', d'écoulement, dont on prend la moyenne T.

La fluidité s'exprime en degrés Barbey. On l'obtient en divisant la constante d'étalonnage Ko par le temps d'écoulement T.

Tube employé dans nos expériences N° 772 ; Ko = 8931.

Trouvé : Morre 83.46
Lods 388.3

Pouvoir calorifique des huiles

La valeur d'une huile et plus généralement, d'un combustible dépend surtout de son pouvoir calorifique, ce qui explique la grande importance de cette détermination.

Le pouvoir calorifique est le nombre de calories dégagées par la combustion complète d'un kilogramme d'huile. Si une huile possède un pouvoir calorifique de X calories cela veut dire que la chaleur dégagée par la combustion de 1 kilog. de cette huile peut élever de 1° la température de X kilogs d'eau.

Le pouvoir calorifique se détermine à l'aide d'une bombe calorimètrique. Une quantité d'huile exactement pesée est brûlée, en présence d'oxygène comprimé dans une enceinte très résistante en acier, protégée intérieurement contre l'action des produits de combustion par un revêtement de platine (Berthelot) ou d'émail (Malher). Cette bombe est immergée dans un calorimètre. La chaleur de combustion de l'huile produit une élévation de température de l'eau d'où l'on déduit le pouvoir calorifique cherché.

Si M est la masse d'eau que renferme le calorimètre, P l'équivalent en eau de la bombe, et des parties solides du calorimètre, t la température initiale, T la température finale, la chaleur dégagée sera :

$$Q = (M + P)(T - t)$$

Le pouvoir calorifique rapporté au kilogramme sera :

$$\frac{1000 \times Q}{p}$$

p étant, en grammes, le poids d'huile ayant fourni Q calories.

La bombe thermo-électrique à lecture directe de Féry, que nous avons employé diffère essentiellement du type

précédent en ce que la masse d'eau est remplacée par la masse du métal de la bombe elle-même. Outre l'agitation et les précautions afférentes qui, de ce fait, se trouvent supprimées, la chaleur spécifique des métaux beaucoup plus élevée que celle de l'eau, amène, pour un même poids d'huile brûlée, une élévation de température vingt fois plus grande environ. Dans ces conditions, il devient possible de remplacer le thermomètre de précision, toujours très fragile, par une pince thermo-électrique.

La durée totale de l'opération — pesée non comprise — ne dépasse pas quinze minutes et ne nécessite aucune correction.

Mode opératoire. — On pèse 1 gramme environ d'huile dans la coupelle que l'on place sur son support. Le fil d'allumage, en maillechort de 0,05 mm est fixé, puis amené jusqu'à affleurement de la surface d'huile. Le couvercle de la bombe est alors mis en place, puis fortement serré à la partie cylindrique par des vis à têtes carrées. On commence par serrer deux vis diamètralement opposées, puis deux autres un peu plus fort, puis les dernières et finalement, on serre énergiquement toutes les vis. L'accumulateur servant à l'allumage est alors relié à la bombe, puis on introduit de l'oxygène sous pression jusqu'à ce qu'un manomètre indique 20 kg. par cm^2. Après une attente de quelques minutes, pendant laquelle l'équilibre de température s'établit, on relie les deux bornes inférieures de la bombe au millivolmètre. Il suffit alors de fermer pendant un temps très court le circuit d'allumage pour que l'aiguille du millivolmètre se déplace et prenne une position maxima, qu'elle conserve environ quinze secondes, durée suffisante pour permettre une lecture exacte.

Remarque. — Le millivolmètre n'a pas besoin d'être

ramené à zéro. L'appareil possèdant une échelle proportionnelle, il suffit de prendre la différence des déviations entre le début et la fin de l'opération, pour avoir un nombre proportionnel au pouvoir calorifique cherché.

Constante de la bombe employée : 12,7

Trouvé : Morre 9949
Lods 9981

Le pouvoir calorifique que nous venons de mesurer est le pouvoir calorifique supérieur, qui se distingue du pouvoir calorifique inférieur en ce qu'il comprend la chaleur latente de vaporisation de l'eau provenant de la combustion de l'hydrogène de l'huile.

Or, dans les machines thermiques ordinairement employées dans l'industrie cette chaleur latente de vaporisation ne peut pas être récupérée par la condensation de l'eau, qui ne se fait qu'au-dessous de 100°. On doit donc la considérer comme une perte et la soustraire du pouvoir calorifique supérieur.

Si on connaît le pouvoir calorifique supérieur et la teneur de l'huile en hydrogène, il suffira donc d'en retrancher un nombre de calories égal à 54 % en poids d'hydrogène, pour obtenir le pouvoir calorifique inférieur. Nous avons obtenu ce dernier en nous servant de courbes dressées pour cet usage (7) et qui donnent le pouvoir calorifique inférieur en fonction de la densité.

Trouvé : Morre 9942
Lods 9550

Dosage du soufre des huiles

Le soufre existe dans l'huile, sous forme de composés : thiophènes, mercaptans, sulfures d'alkyles, sulfure de carbone.

On a prétendu, jusqu'à ces dernières années, qu'une huile contenant plus de 3 % de soufre était inutilisable comme combustible ; or (8), il n'a pu être établi que dans les moteurs Diesel, la présence de soufre dans l'huile ait un effet nuisible, exception faite de quelques cas isolés.

Divers agents de désulfuration ont été préconisés, nous citerons : l'acide sulfurique à 80 % d'anhydride, la chaux sodée, le bichlorure de mercure en solution alcoolique, enfin le chlorure d'aluminium, lequel a fourni les meilleurs résultats. Aucun n'a conduit à une solution pratique.

On peut doser le soufre sous forme d'acide sulfhydrique (9) par action d'un courant d'hydrogène sur l'huile chauffée en présence d'amiante platinée. On recueille le gaz sulfhydrique dans un laveur à soude et on dose le sulfure formé par les méthodes ordinaires.

Mais c'est surtout sous forme d'acide sulfurique que le soufre est transformé pour le dosage.

Les principaux procédés employés sont les suivants :

1° Combustion dans une lampe à mèche (10). Cette méthode n'est pas recommandable pour les huiles de densité aussi élevée que celles que nous étudions. En effet, la mèche s'encroute et la teneur en soufre des gaz de combustion s'en trouve amoindrie.

2° Oxydation directe par l'acide azotique bromé. On opère sur un gramme d'huile au maximum. On traite dans un creuset, d'une capacité de 100 cm^3 environ par 5 cm^3 d'acide nitrique concentré et bromé (acide azotique fumant et bromure de potassium). Chauffer environ 2 heures au bain-marie très doucement. Après refroidissement, ajouter de 10 à 20 grammes de carbonate de soude pur anhydre, par petites portions. Chauffer avec précaution sur la flamme d'un bec Bunsen. Reprendre par l'acide chlorhydrique

étendu, filtrer, s'il est nécessaire, et précipiter par une solution de chlorure de Baryum à 10 %.

Cette méthode paraît fournir un pourcentage de soufre inférieur à ce qu'il est en réalité. Ceci peut s'expliquer par la présence dans l'huile, de sulfures, tels que les sulfures d'alkyles, lesquels se transforment par oxydation en sulfures et non en anhydride sulfurique.

3° Combustion dans la bombe calorimètrique. Après la détermination du pouvoir calorifique supérieur effectué comme il a été indiqué plus haut, la bombe est débranchée du millivoltmètre et de l'accumulateur. L'ajutage servant au remplissage d'oxygène est alors muni d'un tube de caoutchouc qu'on fait plonger dans un bécher, plein à peu près au tiers d'eau distillée. On ouvre très doucement le pointeau, à l'aide d'une clé, l'oxygène en excès et les gaz de la combustion, en particulier les fumées d'anhydride sulfurique que nous dosons, arrivent dans le bécher. SO^3 se dissous dans l'eau. Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz, le pointeau étant complètement ouvert, on lave cinq à six fois et très minutieusement, tous les accessoires intérieurs de la bombe et le tube de caoutchouc à l'aide d'une pissette à eau distillée. On filtre pour éliminer les impuretés et on lave avec soin. On ajoute, dans le liquide, quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur, afin de décomposer le carbonate de baryum qui pourrait se former dans la suite par addition de chlorure de baryum à l'eau chargée des gaz solubles de la combustion. On concentre la solution et, pendant la période de l'ébullition, on ajoute un excès de chlorure de baryum (10 cmc de $BaCl^2$ à 10 %). Il se forme un précipité de sulfate de Baryum. On laisse chauffer encore quelques minutes, on filtre avec les précautions d'usage, on sèche, et on pèse. Le poids trouvé multiplié par le facteur :

$$\frac{S}{SO^4Ba} = 0,1373$$

donne la teneur en souffre de la prise d'essai.

Trouvé : Morre 3.16 %
Lods 3.019 %

Distillation fractionnée

On verse 100 cmc d'huile dans un ballon d'Engler, muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant. On chauffe lentement et on recueille dans une éprouvette graduée, en mesurant, entre deux températures, le volume du distillat.

Morre

Prise d'essai 98 grs. soit 100 cmc à 15°

Début de la distillation	164°		
Fin de la distillation	375°	(point sec)	
Fraction jusqu'à 200°	5 cmc.	soit 5	%
Fraction de 200 à 250°	11 cmc.	soit 11	%
— 250 à 300°	13 cmc. 5	— 13.5	%
Fraction paraffineuse 300 à 375°	57 cmc.	— 57	%

Résidu : coke de schiste $\frac{13.2 \times 100}{98}$ = 13 gr. 46 %

Lods

Prise d'essai 95 grs. soit : 100 cmc. à 15°.

Début de la distillation	80°		
Fin de la distillation	380°		
Fraction de 80° à 100°	1 cmc. 60	soit 1.60	%
— 100 à 150°	6 cmc. 40	— 6.40	%
— 150 à 200°	10 cmc. 50	— 10.50	%
— 200 à 250°	12 cmc. »	— 12. »	%
— 250 à 300°	15 cmc. 50	— 15.50	%
(Fraction (300 à 350°	19 cmc. 50	— 19.50	%
paraffineuse) (350 à 380°	26 cmc. »	— 26. »	%

Résidu : coke de schiste $\frac{7,6 \times 100}{95}$ = 8 gr. %

Graphique. — Ces résultats sont résumés dans les courbes suivantes : En abcisses sont portés les volumes %; en ordonnées, les températures.

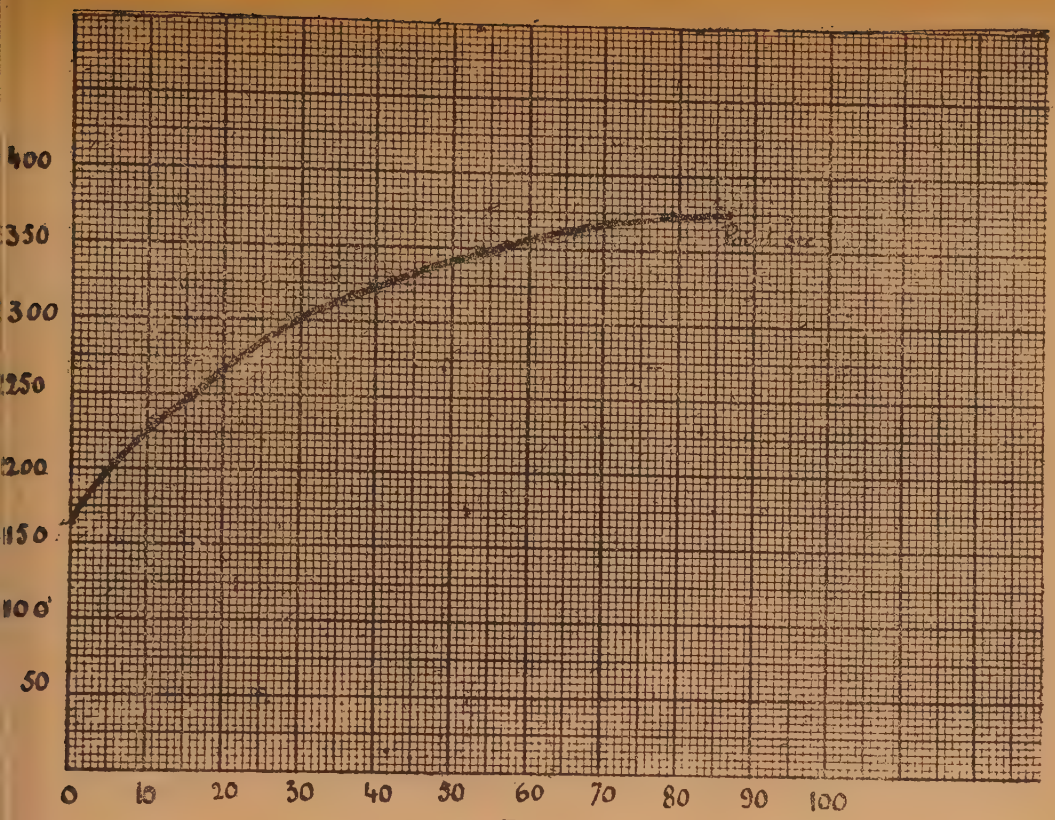


FIG. 8
Courbe de distillation de l'huile de schiste de MORRE.
(Sentier : 2 m., 50 — 3 m.)

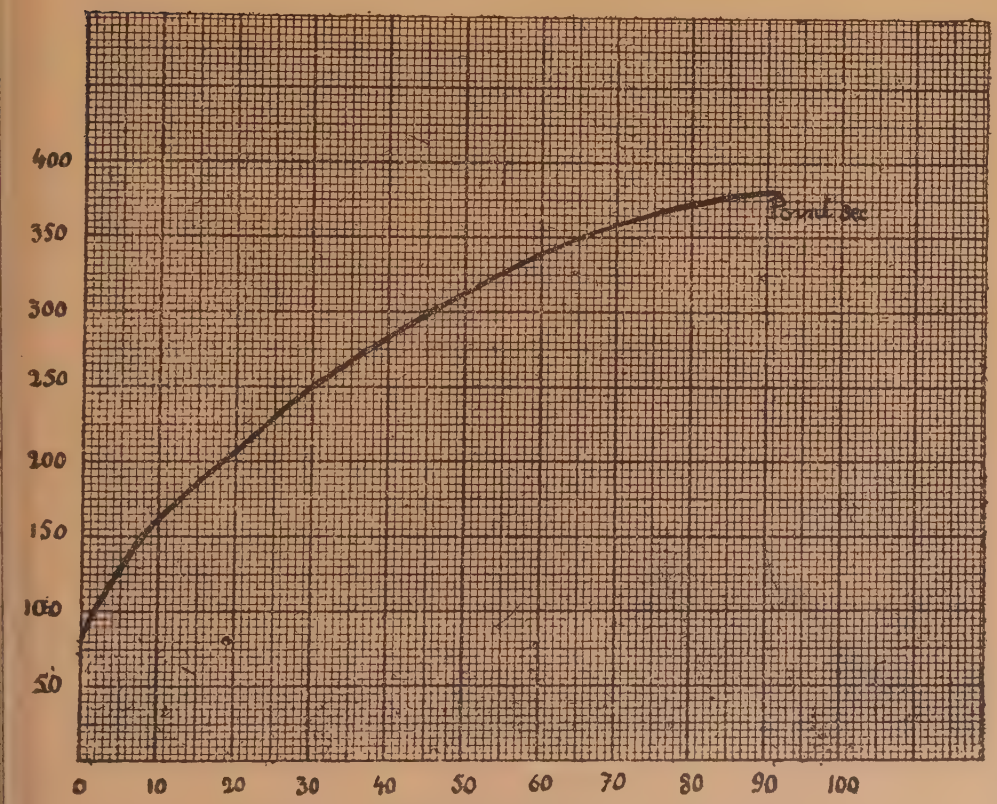


FIG. 9
Courbe de distillation de l'huile de schiste de LODS.
(Puits : 1 m. 50 — 2 m.)

Dosage des eaux ammoniacales

Les eaux d'une distillation correspondant à 1 kg, 5 de schistes sont recueillies dans un ballon de 4 litres, que l'on bouche. Pour connaître leur teneur en ammoniac on se sert de l'appareil de Schloesing-Aubin.

Celui-ci se compose d'un ballon de 1 litre de capacité environ, dans lequel on introduit l'eau à analyser. Le ballon est relié à un serpentin ascendant en étain, auquel est adapté un réfrigérant vertical. L'extrémité du tube du serpentin pénètre, par l'intermédiaire d'un bouchon, dans une allonge laquelle plonge dans un bécher contenant de l'eau distillée, ou une quantité déterminée d'acide sulfurique titré (dans ce cas, on met de l'acide en excès. Lorsque toute l'ammoniaque est passé, on détermine cet excès par une solution titrée de soude).

Mode opératoire. — On prélève exactement 20 cmc d'eaux ammoniacales à analyser et on les verse dans le le ballon contenant déjà 150 cmc d'eau distillée. On ajoute quelques fragments de potasse caustique, puis on adapte le ballon au serpentin. On chauffe alors à l'ébullition.

La vapeur d'eau se condense dans le réfrigérant et dissout le gaz ammoniac. Le liquide s'écoule par l'allonge dans le bécher à saturation placé sous une burette graduée.

Cette burette contient 50 cmc d'acide sulfurique N/10 (soit par cmc 0 gr., 0049 de $SO^4 H^2$) saturant 0,0017 de NH^3.

Le bécher contenant, au début de la distillation, un peu d'eau distillée est additionnée de quelques gouttes d'héliantine. On ouvre le robinet de la burette, de manière à faire écouler l'acide titré, en quantité un peu inférieure au volume

total nécessaire — volume que l'on connaît approximativement d'après le degré Baumé de l'eau à analyser.

Après quelque temps d'ébullition, la plus grande partie de l'ammoniaque étant chassée du ballon, la teinte rouge de l'indicateur passe au jaune. On la ramène au rouge par addition d'acide titré et on fait de même chaque fois qu'elle jaunit.

Lorsqu'une goutte ayant suffi pour faire disparaître la teinte jaune, celle-ci ne reparaît plus, toute l'ammoniaque a distillé. On lit alors sur la burette le nombre de centimètres cubes d'acide versé, qu'il suffit de multiplier par 0,0017 pour connaître le poids d'ammoniaque (NH^3) contenu dans 20 cmc, et par suite dans le volume d'eau ammoniacale de la distillation d'une charge de la cornue.

On suit ainsi pas à pas le dégagement de l'ammoniaque, et on reconnaît, d'une façon certaine, le moment où il est terminé. De plus, cette méthode évite l'emploi d'une solution titrée de soude facilement altérable.

Trouvé : Morre 0.0309 0.334 %
Lods 0.0268 0.277 %

Comme cette ammoniaque est transformée, dans l'industrie, en sulfate d'ammonium, il est utile de connaître la quantité de sulfate fournie par une tonne de schiste. On multiplie le pourcentage indiqué plus haut par le facteur $\frac{SO^4(NH^4)^2}{2NH^3} \times 10.000$, c'est-à-dire $3,87 \times 10.000$.

Trouvé : Morre 12 kgs 9
Lods 10 kgs 7

Nous pouvons résumer nos résultats dans le tableau suivant :

	Morre	Lods
Humidité	2.73 %	3.75 %
Matières volatiles. a)	26.30 %	24.55 %
Matières volatiles. b)	11.7 %	15.3 %
Carbone fixe	2. %	1.45 %
Cendres	68.97 %	70.25 %
SiO^2	30.95 %	41. %
$Fe^2 O^3$	3.71 %	6.40 %
$Al^2 O^3$	10.09 %	7.10 %
CaO	20.10 %	9.28 %
MgO	0.20 %	0.18 %
Soufre total	1.41 %	2.89 %
Rendement en huile brute	7.5 %	9. %
Fluidité en degrés Barbey à 20°	83.46	388.3
Pouvoir calorifique sup.	9949.	9981.
Pouvoir calorifique inf.	9442.	9550.
Soufre des Huiles	3.16 %	3.019 %
NH^3	0.334 %	0.277 %
$SO^4 (NH^4)^2$ (par tonne)	12 kg., 9	10 kg., 7

BIBLIOGRAPHIE

(1) Engler. Das Erdöl. Leipzig, 1919.

(2) Cambray A. Les schistes bitumeux. *Congrès International des combustibles liquides, loc. cit.*, ch. III, p. 399.

(3) A. Passagez. La déshydratation du pétrole. *Revue pétr. Vol. IX*, N° 52, p. 10, 1923.

(4) P. Pétroff. Note sur l'appareil de Fischer pour la détermination rapide de la teneur en goudron primaire, des schistes, lignites et charbons bitumeux. *Les Matières grasses N° 192, p. 6754-6756*, 1924. Cillard, Paris.

(5) W. Roberts et A. Fraser. Procédé simple pour doser l'eau dans le pétrole. *Chem. ind.* t. XXIX, p. 197-198, 2, 1910. *Cité dans le Bulletin de la Société chimique de France*, t. VIII, p. 1440. Masson. Paris, 1910..

(6) Ollivier P. Un Viscosimètre de poche. *Rev. Pétr. Vol. VIII*, N° 44, p. 19, 1923.

(7) W. Schenker. Combustibles et huiles de graissage, p. 72-73, Dunod. Paris, 1921.

(8) W. Schenker. *id.* p. 30.

(9) Ter. Meulen H. Une nouvelle méthode de dosage du soufre dans les composés organiques et dans quelques produits techniques : le pétrole, la houille, le gaz d'éclairage et le caoutchouc. *Rec. Tr. Chim. P. B.*

t. XLI, p. 112-121, 2, 1922. Cité dans *le Bulletin de la Soc. chimique de France*, t. XXXII, p. 1352. Masson, 1922.

(10) W. Schenker. *Loc. cit.*, p. 81.

(11) Frésénius. Analyse quantitative. Masson 1909.

(12) Sainte-Claire-Deville. Manuel de chimie gazière. Dunod. Paris, 1921.

(13) Colomer et Lordier. Combustibles industriels. Dunod, Paris, 1921.

(14) Lewkowitch. Technologie et analyse chimique des huiles, graisses et cires. Dunod. Paris.

CONCLUSIONS

De l'ensemble de nos travaux nous pouvons conclure que le département du Doubs pourraît être doté d'une nouvelle industrie qui, sans doute, pourrait devenir prospère si l'exploitation en était bien conduite. Au point de vue tonnage, les gîtes peuvent en effet être considérés comme inépuisables ; au point de vue teneur, ils atteignent une moyenne satisfaisante.

En effet, bien que l'industrie des schistes ait la réputation de donner de faibles bénéfices, les besoins sans cesse croissants de combustibles liquides lui assurent une vente facile et des bénéfices certains.

Si l'exploitation du gîte de Lods-Mouthier, qui est indubitablement le plus riche du département, a été abandonnée, c'est, à n'en pas douter, que les méthodes employées étaient par trop rudimentaires.

La transformation récente de la technique de la distillation, qui n'a pas encore atteint cependant la perfection, et l'établissement de nouvelles voies de communications, nous autorisent à ne plus partager l'opinion émise autrefois par Résal (*) et à considérer sous un aspect beaucoup plus favorable la mise en valeur possible de ces gisements.

(* ....., dans l'état actuel des choses, les schistes liasiques sont exclus des gisements considérés comme utilement exploitables (Résal. *Appréciation de la valeur des schistes bitumineux liasiques.* Mém. Soc. Emul. du Doubs, 2e série, 6e vol., p. 43-47. Besançon, 1854.

Pour permettre une comparaison, nous ferons remarquer que la couche la plus importante (**) du bassin d'Autun, à la Cornaille, au banc dit « banc cassé » donne de 8,5 à 9 % de rendement, alors que le gîte de Lods donne un rendement au moins égal dans ses couches les plus riches.

(**) Lecomte-Denis. *Le pétrole en France*, 83. Dunod. Paris, 1924.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La structure des cristaux et les rayons X

Vu et approuvé :
Besançon, le 14 Mai 1924.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. CHAUDIER.

Vu et permis d'imprimer :
Besançon, le 15 Mai 1924.
Le Recteur de l'Académie de Besançon,
F. ALENGRY.

IMPRIMERIE DE L'EST — BESANÇON